Die Absorption einiger Chromophore und ihre Beeinflußung durch Lösungsmittel und Konstitution.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde der
Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Alexanders-Universität
zu Erlangen

vorgelegt von

Hanns Ludwig Donle

aus Schwabmünchen

Tag der mündlichen Prüfung: 26. Januar 1929.

Erlangen

Druck der Buch- und Akzidenzdruckerei Höfer & Limmert
1929.

29:215

Referent: Prof. Dr. G. Scheibe.
Dekan: Prof. Dr. Reiger.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Meinen lieben Eltern.

Inhaltsverzeichnis.

Seite

Zusammenfassung 5

A. Theoretischer Teil.

I. Einleitung. 7

a) Das Wesen der Absorption.
b) Der Begriff Chromophor.

II. Untersuchungen an Chromophoren 12

1. Carbonylgruppe.

a) Allgemeines 12
b) Ketone mit normaler Verschiebung 15
α) Aceton-Acetoxim
β) Acetophenon-Trimethylacetophenon
γ) Phenyl-α-naphtylketon
δ) Benzanthron
ε) Cyclohexan,-α-Tetralon
ζ) Tetraphenyl-Cyclopentadienon Tetraphenyl-Cyclopentadien.
c) Ketone mit anormaler Verschiebung 22
α) Diphenylindon
β) Fluorenon-Fluoren.
d) Halochromieerscheinungen 24

2. Farbvertiefende Wirkung von Halogenkohlenwasserstoffen auf Benzolkohlenwasserstoffe 26

3. Der Äthylenchromophor 29
α) Ketendiäthylacetal
β) Sorbinsäure

4. Der Chromophor in Dichinolylmethanderivaten . . 31
α) N-methyldichinolylmethan (2,2)
β) N-methyldichinolylmethan (2,4)
γ) N-methyldichinolylmethan (2,2) und H_2SO_4.

B. Praktischer Teil.

I. Messmethoden 35

II. Herstellung und Reinigung der Substanzen. . . . 36

III. Reinigung der Lösungsmittel. 38

IV. Tabellen. 39

Zusammenfassung.

1. Der Carbonylchromophor zeigt in den verschiedensten Ketonen ähnliche Absorption, die aus zwei Banden besteht. Diese werden versuchsweise den Elektronen des Sauerstoffs bezw. Kohlenstoffs zugeordnet.

2. Einführung von Substituenten bezw. Ringschlüssen in das Ketonmolekül ist von Absorptionsverschiebung nach längeren Wellen begleitet.

3. Der Einfluß dipolartiger Lösungsmittel äußert sich bei den meisten Ketonen in einer Verschiebung der Bande II nach kürzeren Wellen.

4. An zwei Ketonen wird das Auftreten anormaler Verschiebung — nach längeren Wellen — festgestellt und eine Erklärung dieses Effektes versucht.

5. Die Halochromieerscheinungen an Ketonen werden im Sinne der Pfeiffer'schen Anschauungen untersucht und als ihre Ursache die Induktion von Polarität in der Carbonylgruppe benachbarten chromophorartigen Anordnungen angenommen.

6. Aliphatische Halogenkohlenwasserstoffe verschieben die Absorption von Benzolhomologen in außerordentlich hohem Maße: Diese Erscheinung wird darauf zurückgeführt, daß die Kompensation der Dipolmomente, wie sie in den Molekülen der Halogenkohlenwasserstoffe angenommen ist, durch Einwirkung von elektrischen Feldern aus den Molekülen der Benzolhomologen aufgehoben wird. Die nun auftretenden starken Dipolmomente bewirken die starke Absorptionsänderung. Die Benzolhomologen selbst sind hieran nur schwach und indirekt beteiligt.

7. Die Existenz einer von F. Lifschitz angenommenen zweiten Äthylenbande kann nicht bestätigt werden.

8. Anwesenheit einer zweiten CH = CH-Bindung im Molekül erhöht das Maximum der Bande um 0,3 im log k. Eine Zerlegung dieser erhöhten Bande in zwei Komponenten konnte nicht beobachtet werden.

9. Der Chromophor des Dichinolylmethans und seiner Derivate wird in der fortlaufenden Kette konjugierter Doppelbindungen erkannt. Seine Zerstörung bei Anlagerung von zwei Molekülen Säure ist von dem Verschwinden der Farbe sowie der eigentlichen Farbstoffbande begleitet.

A. Theoretischer Teil.

I. Einleitung.

Die Farbe der Stoffe im durchfallenden Licht ist bedingt durch die Absorption von Licht. Läßt man weißes Licht, das aus Strahlen von verschiedener Wellenlänge und Farbe zusammengesetzt ist, durch absorbierende Körper hindurchtreten, so verschwinden aus dem Gemisch Strahlen von bestimmten Wellenlängen; sie werden absorbiert und darum erscheinen die Körper farbig, soweit Wellenlängen in Frage kommen, die dem menschlichen Auge zugänglich sind. Im weiteren Sinne farbig sind auch solche Körper zu nennen, die außerhalb des sichtbaren, etwa im ultravioletten Gebiete absorbieren.

Der Absorptionsvorgang spielt für das sichtbare und ultraviolette Gebiet sich in den Atomen ab; hervorgerufen wird er von den negativen Elektronen, die Bausteine der Atome sind. Nach den Rutherford-Bohr'schen Anschauungen stellen die Atome ähnliche Gebilde dar wie Planetensysteme. Um einen positiv geladenen Kern, der praktisch die Gesamtmasse des Atoms enthält, kreisen als Planeten Elektronen, die sämtlich gleiche negative Ladung haben, in Abständen, die sehr groß sind im Vergleich zu ihren eigenen Dimensionen und denen des Kerns. Die Newton'sche Gravitationsanziehung beim Planetensystem wird hier ersetzt durch die elektrostatische nach Coulomb. Aber die klassische Elektrodynamik ist mit der Annahme eines solchen Atommodells unvereinbar; sie vermag die Stabilität des Atoms nicht zu erklären. Erst die Anwendung der Quantentheorie auf die Probleme des Atombaues

durch N. Bohr konnte ein befriedigendes Bild der Verhältnisse entwerfen. Das erste Postulat von Bohr besagt, daß von allen denkbaren Bahnen, die die Elektronen durchlaufen könnten, nur ganz bestimmte möglich sind und zwar diejenigen, für die das Impulsmoment p des rotierenden Elektrons der Beziehung genügt: $2\pi p = h. n$, worin h die Planck'sche Konstante und n eine ganze Zahl ist. Auf diesen stationären Bahnen bewegen sich die Elektronen nach den Gesetzen der Mechanik. Jede Veränderung des Systems kann aber nur in einem Übergang von einer solchen Bahn zu einer anderen, gleichfalls quantenmäßig definierten, bestehen. Erfolgt der Übergang des Elektrons von der n-ten auf die n'-te Bahn, so kann bei diesem Sprunge Energie in Form von Strahlung emittiert oder absorbiert werden. Dabei gilt nach dem zweiten Bohr'schen Postulat, daß die Energiedifferenz $W_n - W_n' = h\nu$ ist, d. h. gleich einem Energiequantum im Sinne Plancks, das, je nachdem $n > n'$ oder $n' > n$, ausgestrahlt oder aufgenommen wird. Die Frequenz des emittierten bezw. absorbierten Lichtes ist um so größer, je weiter die Ausgangs- und Endbahn voneinander entfernt liegen. Mit dieser Modellvorstellung ist nur das H-Atomspektrum zu erklären. Doch kann die Gleichung $W_n - W_n' = h. \nu$ ohne modellmäßige Deutung auf die anderen Atome übertragen werden.

Noch kompliziertere Verhältnisse treten bei der Anwendung dieser Betrachtungen auf den Molekülbau auf. Moleküle entstehen aus Bohr'schen Atomen dadurch, daß die Elektronen derselben mindestens zum Teil nicht mehr dem Einflusse ihres Atomkernes allein, sondern auch dem der an ihr Atom gebundenen Nachbaratome unterliegen. Die Gemeinsamkeit von „Bindungselektronen" ist gleichbedeutend mit der Hauptvalenz homöopolarer Stoffe der Chemiker. An einem derartigen Molekül kommen neuartige Bewegungen neben derjenigen der Elektronen in Betracht. Es können einmal die Kerne

gegeneinanderschwingen, sodann wird das Molekül als Ganzes rotieren. Die Superposition aller drei Bewegungen wird die Vorgänge sowohl bei Emission wie bei Absorption von Licht kompliziert gestalten. Endlich werden die einzelnen Atome oder Moleküle einander stören können. So werden, unter dem Einfluß der Wärme, sich die Moleküle zeitweise einander nähern; dabei werden Deformationen der Elektronenbahnen und damit Änderungen der zugehörigen Energiedifferenzen stattfinden. Wird ein Elektron durch Absorption von der Bahn n auf die Bahn n_x gehoben, so erfährt es einen quantenmäßigen Energiezuwachs. Ist jedoch die Bahn nx durch die elektrischer Felder benachbarter Atome etwas geändert, also zur Bahn n'_x deformiert, so wird die Energiedifferenz und damit die Frequenz ν'_x eine Änderung erfahren. $W' W_{nn}$ - kann, entsprechend der Größe der Deformation, alle möglichen Werte haben. So erklärt sich das Auftreten von kontinuierlichen Absorptionsstreifen.

Auch auf die Moleküle von organischen Verbindungen finden diese Beziehungen Anwendung. Ihre selektive Absorption ist an die Anwesenheit gewisser Atomanordnungen im Molekül gebunden, die von dem Begründer der klassischen Farbstofftheorie, O. N. Witt[1]), Chromophore genannt wurden. Zum ersten Male wurde hier der Versuch unternommen, den Zusammenhängen zwischen chemischer Konstitution und Farbe näher zu treten. Farbige Körper entstehen hienach, wenn gewisse Gruppen, deren Merkmal anormale Bindungsverhältnisse sind, in Kohlenwasserstoffe eintreten. Die wichtigsten Chromophore sind: > C=O, > C=S, —N=N—, —CH=CH—, $—NO_2$ u. a., ferner chinoide Anordnung. Diese Chromophore sind, wie ihr Name schon sagt, die eigentlichen Träger der Farbe. Werden sie reduziert, so verschwindet die Farbe wieder; aus dem Chromogen, der chromophorhaltigen Verbindung,

1) B. 9, 522 (1876).

wird die Leukobase. Andererseits ist ein Chromogen trotz Eigenfarbe noch kein Farbstoff. Erst die Einführung einer weiteren Klasse von Atomkomplexen, den sog. Auxochromen (hauptsächlich NH_2 und OH), verleiht dem Chromogen die Fähigkeit andere Stoffe zu färben. Gleichzeitig ist sie mit Farbvertiefung verbunden. — Diese Theorie bezog sich zunächst nur auf sichtbar farbige Körper; als man die Absorptionsfähigkeit noch farbloser Körper festgestellt hatte, mußte sie einer Erweiterung unterzogen werden. Chromophore lassen sich nun als Atomgruppen definieren, die an sich schon (z. B. C_6H_6) oder in Verbindung mit anderen Atomkomplexen in chemischen Verbindungen selektiv absorbieren.

J. Lifschitz[2]) unterscheidet nach neueren Forschungen und im Sinne der Werner'schen Theorie zwischen koordinativ gesättigten bezw. ungesättigten Chromophoren. Während die ersteren in farbigen Metallatomen bezw. Komplexen derselben zu sehen sind, unterteilt er die letzteren in drei Klassen:

I., symmetrisch ungesättigte Atomgruppen, d. h. Systeme von mindestens zwei mehrwertigen, durch Lückenbindungen verknüpften Atomen. Hieher gehören die bekannten organischen Chromophore wie —CH=CH—, —N=N—, C=O usw., in denen stets in den beiden Atomen noch ungesättigte Valenzwerte anzunehmen sind,

II., Gruppen mit intramolekularem Valenzausgleich, wie sie u. a. in den Salzen der 1,3-Diketone vorliegen,

III., stark ungesättigte einzelne Atome; hieher gehören die Chromophore der Triarylmethyle, der Diarylstickstoffe usw. Dabei ist der Grad der Ungesättigtkeit nicht bestimmend für den Grad der chromophoren Wirksamkeit; die Äthylenbindung ist in viel höherem Maße Chromophor als die Acetylenbindung. Manche Chromophore geben sehr leicht farbige Verbindungen (z. B. —N=O), andere wieder

2) J. Lifschitz, Spektroskopie und Kolorimetrie, S. 238.

vermögen erst im Verein mit anderen Chromophoren Farbe zu erzeugen (—CH=CH—, C=O). Die erste Art nennt H. Kaufmann[3]) selbständige, die zweite unselbständige Chromophore.

Eine in jüngster Zeit von W. Dilthey und R. Wizinger[4]) geschaffene Theorie der Chromophore ersetzt die anormale Valenzbetätigung durch den Begriff der „Koordinationslücke". Beispielsweise ist ein Kohlenwasserstoffatom mit nur drei Liganden in bezug auf seine Raumerfüllung — koordinativ oder ortig — ungesättigt: der negativ gewordene Rest nimmt als Jon keine Stelle am C-Atom mehr ein, sondern läßt dort eine Lücke frei, das C-Atom wird polar. Die hiedurch bedingte Verzerrung von Elektronenbahnen erleichtert das Ansprechen von Lichtstrahlen. Der Begriff der Koordinationslücke gibt die Möglichkeit, einen chemisch vorhandenen, mit den üblichen Valenzsymbolen jedoch nicht mehr formulierbaren, ungesättigten Zustand zu bezeichnen. Da alle Chromophore koordinativ ungesättigte Einzelatome sind, bedeuten nach Ansicht der Verfasser die alten Witt'schen Chromophore eine Mehrheit von Einzelchromophoren.

Unsere Untersuchungen wurden ausschließlich in Lösung vorgenommen. Da auch die Lösungsmittel eine Eigenabsorption besitzen, war es nötig, dieselbe auszuschalten; dies wurde durch die besondere Anordnung der Untersuchungsmethode erreicht. Es blieb also nur die Absorption des gelösten Stoffes und die durch Wechselwirkung zwischen den Elektronen der Lösungsmittelmoleküle und denen des gelösten Stoffes bedingte Änderung übrig. Der Einfluß des Lösungsmittels, der sich bei einem im wesentlichen unveränderten Verlauf der Absorptionskurve in einer Verschiebung der Banden nach Rot oder Ultraviolett äußert — vorausgesetzt, daß keine tiefer gehenden chemischen Änderungen auftreten —, ist gleichbedeutend mit einer Erschwerung

3) H. Kaufmann, B. 40. 2341.

4) J. f. pr. Ch. 118, 321 ff, 1928.

bezw. Begünstigung des Elektronenhubes. Lösungsmittel mit großer Dielektrizitätskonstante werden größere Wirkungen haben als solche mit geringer. G. Scheibe[5]) hat folgende Lösungsmittelreihe aufgestellt, innerhalb deren die optische Beeinflußbarkeit allmählich ansteigt: Hexan, Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform, Essigester, Äthanol, Methanol, Wasser, Eisessig, Salzlösungen. Untersuchungen in Hexan, das verschwindend geringen Dipolcharakter besitzt, werden Ergebnisse zeitigen, die der Absorption der freien Körper am nächsten kommen. Daß umgekehrt auch die Moleküle des Lösungsmittels den Dipolwirkungen des gelösten Stoffes ausgesetzt sind und manche Absorptionserscheinung hierauf beruht, bedarf keiner besonderen Erklärung.

II. Untersuchungen an Chromophoren.

1. Die Carbonylgruppe.

a) Allgemeines.

Die Absorptionsverhältnisse der Carbonylgruppe $>C=O$ sollen an Hand der an Ketonen durchgeführten Untersuchungen zunächst der Betrachtung unterzogen werden. Der Carbonylchromophor besitzt starkes Absorptionsvermögen: schon die einfachsten Ketone, in denen die absorbierende Wirkung nicht durch weitere Chromophore vermehrt wird, zeigen ausgesprochene selektive Absorption. G. Scheibe hat bei Untersuchungen insbesondere an Aceton[6])erkannt, daß diesem Chromophor zwei Absorptionsbanden eigentümlich sind, deren eine schon bekannte — Bande II — ihr Maximum bei etwa 37 000 cm^{-1} erreicht; sie ist mit zunehmendem Dipolcharakter des Lösungsmittels nach kurzen Wellen verschieblich und nach einer vorläufigen Hypothese einem negativen Chromophor zuzuschreiben. Als solcher kommen die Elektronen, die zum Sauerstoff und Kohlenstoff gehören, in Betracht,

5) B. 58, 586 (1925).

6) G. Scheibe, B. 59. 1329 ff. (1926).

wobei der Schwerpunkt der negativen Ladungen näher dem Sauerstoff als dem Kohlenstoff liegt. Außerdem ist aber in allen Carbonylverbindungen noch eine erheblich höhere Bande im äußersten Ultraviolett — durch Untersuchungen von G. Scheibe — bekannt geworden — Bande I; ihr Maximum liegt jenseits des Meßbereiches vom Quarz — Spektrographen, ist also nicht mehr faßbar. Daß diese Bande nicht etwa der Enolform der Carbonylverbindung eigen ist, zeigt ihre Existenz auch beim Hexamethylaceton, wo infolge Substitution sämtlicher verfügbarer H-Atome eine Umlagerung zur Enolform ausgeschlossen ist. Diese Bande wird den Elektronen des Carbonyl-C-Atoms zuzuordnen sein. Eine Bestätigung gibt das optische Verhalten in konzentrierter Schwefelsäure: das langwellige Band der Sauerstoffelektronen verschwindet vollkommen, das kurzwellige bleibt bestehen und rückt nach längeren Wellen, sodaß es der Beobachtung zugänglich wird. Es stellt demnach die eigentliche Absorption des Carboniumions dar. Von Interesse dürfte ein Hinweis auf die eingangs erwähnte Dilthey-Wizinger'sche Theorie sein, die in der C=O-Gruppe einen Komplex von zwei Einzelchromophoren sehen wird. Die geschilderte Zweiteilung des Ketonspektrums — ganz analoge Verhältnisse wurden von G. Scheibe[7]) beim Chromophor des Nitrations vorgefunden — steht jedenfalls mit dieser Theorie durchaus in Einklang.

Der Einfluß des Lösungsmittels auf die Absorption ist häufig komplizierter Natur und man hat in erster Linie mit der Tatsache zu rechnen, daß die Beeinflußung der Elektronenverhältnisse recht verschiedener Art und Größe sein kann. Sie äußert sich im geringsten Falle in einer mehr oder weniger modifizierten Deformierung von Elektronenbahnen, häufig auch in Form lockerer, undefinierter Anlagerungserscheinungen; in stetigem Übergange sind Solvate und Halochromieerscheinungen möglich, auch

7) G. Scheibe, l. c.

kann die Dipolwirkung zur räumlichen Trennung der an einer Bindung beteiligten Partner, zur Jonisierung führen. Immer wird jedoch die Veränderung der optischen Erscheinungen eine parallelgehende chemische Metamorphose anzeigen; ihre Größe und Art läßt sich nur von Fall zu Fall erkennen.

Es sind verschiedene Versuche gemacht worden, die Lösungsmittel nach ihrer optischen Beeinflussungskraft in Reihen einzuordnen. Die Kundt'sche Regel, die alle Lösungsmittel hinsichtlich ihrer Verschiebung von Absorptionsbanden nach längeren Wellen in dieselbe Reihe zwängen wollte, welche sie nach der Größe ihrer Brechungsindices einnehmen, war nicht haltbar. Besser befriedigend ist die von G. Scheibe[8]) für eine Anzahl von Lösungsmitteln aufgestellte und bereits erwähnte Reihe. Eine erschöpfende Systematik besteht heute noch nicht, sie müßte vielleicht unter dem Gesichtspunkte bestimmter Verbindungsklassen versucht werden.

Wie schon gesagt, ist die Ursache für die Verschiebung, die nach Rot oder Violett erfolgen kann, in der Dipolwirkung der Lösungsmittelmoleküle zu sehen. Ist die farbtragende Atomgruppe negativ geladen und zieht sie daher die positiven Teile der Lösungsmittelmoleküle in ihre Nähe, so wird der Sprung des Elektrons durch die Abstoßung der negativen Felder erschwert und daher das Band nach kürzeren Wellen verschoben. Die Größe der Verschiebung wird abhängen von der Stärke der Ladung der farbtragenden Gruppe und ihrer räumlichen Anordnung einerseits, von der Stärke der Dipole andererseits.

Daß für die Verschiebung der Absorptionsbanden neben der Wahl des Lösungsmittels der Einfluß von Substituenten bezw. Ringschlüssen von großer Bedeutung ist, liegt auf der Hand. Die Elektronenverhältnisse der absorbierenden Gruppe werden durch Wechselwirkung mit anderen Atomgruppen eine mehr oder weniger weitgehende Veränderung er-

8) G. Scheibe B. 58, 586 (1925).

fahren; Anordnungen von elektrisch neutralem Charakter können so beeinflußt werden, daß in ihnen eine Polarität auftritt, die die Entstehung neuer Chromophore und damit Änderung der Absorption zur Folge haben.

b) Ketone mit normaler Verschiebung.

Das einfachste aliphatische Keton, Aceton[9]), trägt eine Carbonylgruppe in symmetrischer Anordnung mit zwei Methylgruppen; seine Absorption kommt also wohl der des Ketonchromophors an sich ziemlich nahe. In Hexan gemessen, weist es ein Maximum-Ketonbande II — bei log k = 1,17 und 35840 cm^{-1} auf; dann folgt ein Maximum bei log k = 0,51 und 47170 cm^{-1}, darauf der Anstieg zu einem weiteren Maximum-Ketonband I —, das nicht mehr faßbar ist. Letzter Meßpunkt liegt bei log k 0,67 und 50380 cm^{-1}. Das niedere Band zeigt in Übereinstimmung mit unseren Ausführungen eine Verschieblichkeit nach kurzen Wellen, wenn das Lösungsmittel stärkeren Dipolcharakter hat. Das Maximum liegt in Äthanol bei log k = 1,18 und 36760 cm^{-1}. Die Verschieblichkeit der Bande I, die nach obigem in langwelligem Sinne erfolgen müßte, läßt sich nicht mehr sicher erkennen.

Bemerkenswert ist die große Verschiebung nach Rot, die dann auftritt, wenn Aceton in sein Oxim, Acetoxim, übergeführt wird. Der Anstieg zu Bande I, der ausschließlich der Messung unterzogen wurde, zeigt gegenüber dem Keton eine starke Verschiebung nach Rot, was einer wesentlichen Überlegenheit der C = NOH-Gruppe über die C = O-Gruppe hinsichtlich chromophorer Wirksamkeit gleichkommt. Während Aceton in Höhe log k = 0,9 bei 50760 cm^{-1}, nahe der Grenze des Meßbereiches unseres Spektrographen, absorbiert, finden wir für Acetoxim in gleicher Höhe den Wert 41490 cm^{-1}. Der Anstieg zeigt bei log k = 3,0 eine Frequenz von

9) G. Scheibe B. 58, 586 (1925); Fr. Riedel, Diss. 1928 Erlangen.

46510 cm^{-1}. In Methanol liegt, abgesehen von einer geringen Verschiebung nach Rot, keine wesentliche Änderung gegenüber Hexan vor. Messung in Wasser ergibt eine Verschiebung um 3000 cm^{-1} nach Rot, der regelmäßig verlaufende Anstieg nähert sich der Hexankurve immer mehr und überschneidet sie bei log k = 3,0, 46400 cm^{-1}. Die C – NOH-Gruppe spricht in hohem Maße auf die Dipolwirkung des Lösungsmittels an, was in ihrer eigenen Dipolnatur seine Erklärung finden dürfte.

Der Einfluß einer Anhäufung von Methylgruppen läßt sich in Hexamethylaceton [10]) erkennen. Die Gesamtabsorption rückt nach längeren Wellen und zwar bei log k – 0,5 von 32150 cm^{-1} nach 30300 cm^{-1}, damit auch Bande II; die zugleich auch eine Erhöhung erfährt. Lage des Maximums in Hexan: log k = 1,29, 33560 cm^{-1}, in Äthanol: log k = 1,28, 34010 cm^{-1}.

Acetophenon [11]), das anstelle eines der beiden Methylreste des Acetons eine Phenylgruppe besitzt, zeigt ein völlig verändertes Bild. Es treten drei Banden in verschiedenen Höhen auf, zugleich starke Verschiebung der Gesamtkurve nach Rot: für die der Ketongruppe zugeordnete Bande beträgt sie gegenüber Aceton 4700 cm^{-1}. Lage der Bandenmaxima in Hexan: erste Bande log k = 1,63 und 31100 cm^{-1}; zweite Bande log k = 2,88 und 34900 cm^{-1}; dritte Bande log k = 4,10 und 42280 cm^{-1}. Beim Vergleich mit der Absorptionskurve des Benzolchromophors [12]) fällt es nicht schwer, die einzelnen Banden zu identifizieren. Das hohe und das mittlere Band entsprechen zweifellos den beiden bei Benzol auftretenden Banden II und III. Damit ist für das dritte Band die Ketongruppe als Ursache anzusehen. Eine Bestätigung dieser Annahme ergeben die Messungen an Trimethylacetophenon. Der Ver-

10) F. Riedel, Diss. Erlangen 1928.

11) G. Scheibe B. 59, 2620 (1926); Backenköhler, Diss. Erlangen (1925).

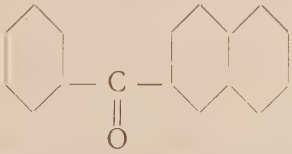
12) l. c.; Backenköhler.

lauf der Kurve zeigt nur eine geringe Beeinflussung der Absorption durch den Eintritt der drei Methylgruppen; er ist dem der Acetophenonkurve durchaus analog. Auch hier sind die Ketonbande und die Benzolbanden wahrzunehmen. Lage der Bandenmaxima in Hexan: erste Bande log k = 1,70, $^1/\lambda$ = 30860 cm)^1; zweite Bande log k = 2,87, $^1/\lambda$ = 36360 cm^{-1}; dritte Bande log k = 4,13, $^1\lambda$ = 42020 cm^{-1}. Die Verschiebung und Höhendifferenz gegenüber Acetophenon geht aus folgender Tabelle hervor:

	Benzolb. II	Benzolb. I	Ketonb.
Verschiebung in cm^{-1}	240	1340	260
Differenz im log k	0,03	0,01	0,07

Es ist ersichtlich, wie geringfügig der Einfluß dieser Substitution ist. Bei Messung in konzentrierter Schwefelsäure verschwindet die tiefe Bande vollkommen, an ihre Stelle tritt ein steter Anstieg. Dieser Befund steht mit der früher erwähnten Feststellung in Einklang, daß die Bande der Elektronen des Carbonylsauerstoffatoms in Schwefelsäure verschwindet; er ergibt mit Sicherheit die Zugehörigkeit der Bande zur Carbonylgruppe. — Die Gesamtabsorption ist in Schwefelsäure stark nach Rot verschoben, wodurch auch die schon genannte Ketonbande I, dem Carboniumion zugeordnet, in Erscheinung tritt. In Äthanol wird die Ketonbande III nach Ultraviolett verschoben und weist kein Maximum mehr auf, analog dem Acetophenon.

Wird die zweite Methylgruppe des Acetons durch den Naphthylrest in α-Stellung ersetzt, so gelangt man zum Phenyl-αNaphthylketon.

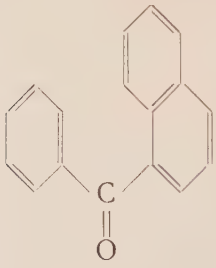


Die Ketonbande ist sehr flach geworden, sie besitzt kein Maximum mehr und ist nur noch als Durchbiegung im ansteigenden Ast vorhanden. Die Absorption ist weit nach langen Wellen gewandert.

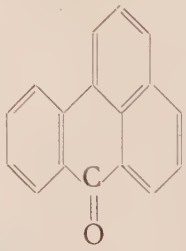
Unter dem Einfluß des Naphthylrestes tritt anstelle der in Acetophenon bei log k = 2,8 erscheinenden Benzolbande I eine neue Bande auf, die um den großen Betrag von 1,0 im log k höher liegt. Dagegen erscheint Benzolbande II fast unverändert in Form, Höhe und Schwingungszahl wieder bei log k = 4,18 $^1/\lambda$ = 40320 cm^{-1}. In Äthanol ist die Ketobande vollends verschwunden. Der Anlaß hiefür ist in der eigenen stark chromophoren Beschaffenheit des Naphthylrestes zu suchen. Seine Absorption ist soweit nach langen Wellen gelagert, daß die absorbierende Tätigkeit der Ketogruppe nicht mehr deutlich zur Geltung kommen kann. Die hohe Bande jedoch scheint auch im Phenyl-α-Naphythylketon wenig beeinflußt von dem neuen Substituenten und nur vom Benzolchromophor hervorgerufen zu sein. Während im tieferen Verlauf der Kurve der Naphthylchromophor vorherrschend ist, tritt sein Einfluß mit steigendem Extinktionskoeffizienten immer mehr zurück, insbesondere nimmt die von ihm verursachte Verschiebung nach Rot ab, wie folgende Tabelle zeigt:

	Absorption bei:		
	log k = 1,8	log k = 3,0	log k = 4.1
Trimethylacetophenon	33780 cm^{-1}	38610	40820
Phenyl-α-naphthylketon	27175	30030	39060

In noch höherem Maße ist die spezifische Ketonabsorption im Benzanthron zurückgedrängt, das aus Phenyl-α-naphthylketon durch Ringschluß entsteht; der neugebildete Ring trägt die Ketogruppe.



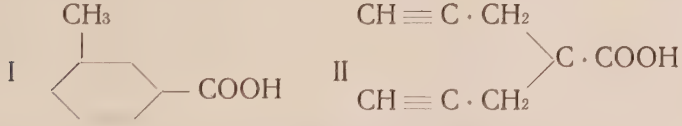
Phenyl-α-naphthylketon



Benzanthron

Selbst in Hexan ist keine Andeutung des Ketonbandes mehr vorhanden. Nach einem durchaus stetigem Anstieg erscheint bei $\log k = 4{,}10$, $1/\lambda = 35460\,cm^{-1}$ ein Maximum, dem bei $\log k = 3{,}40$, $1/\lambda = 30780\,cm^{-1}$ ein Minimum folgt; ihm schließen sich zwei weitere Maxima an bei $\log k = 4{,}0$, $1/\lambda = 33330\,cm^{-1}$ bezw. $\log k = 4{,}40$, $1/\lambda = 39680\,cm^{-1}$. Eine Zuordnung dieser Banden zu bestimmten Atomgruppen ist in Anbetracht des komplizierten Molekülbaues und fehlender Untersuchungen an entsprechenden Verbindungen kaum möglich. — Die Äthanolkurve ist im ansteigenden Ast stark nach Rot verschoben. In der Halbwertshöhe des ersten Maximums, also 0,3 im $\log k$ tiefer als dieses, um $1000\,cm^{-1}$.

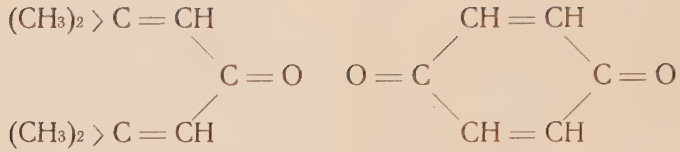
Ringschlüsse beeinflussen die Absorption wesentlich und zwar charakteristisch in der Weise, daß sie eine Steigerung der Absorption auslösen. Nach J. Lifschitz[13]) absorbieren ceteris paribus cyclische Stoffe fast durchweg stärker als Verbindungen mit offener Kette. Die von Perkin und Simonsen[14]) dargestellten, von Baly untersuchten Säuren I und II besitzen beide eine vollkommen analoge Absorption im Ultraviolett,



nur ist bei I das Maximum der Absorption erheblich höher als bei II. Dieselbe Erscheinung zeigen Phoron und p-Chinon. Phoron ist unstreitig strukturell das aliphatische Analogon des Chinons; es enthält alle chromophoren Elemente desselben, insbesondere dieselbe gekreuzigte Konjugation von Doppelbindungen, unterscheidet sich von diesem wesentlich nur durch die acyclische Struktur und den Mangel einer zweiten Carbonylgruppe:

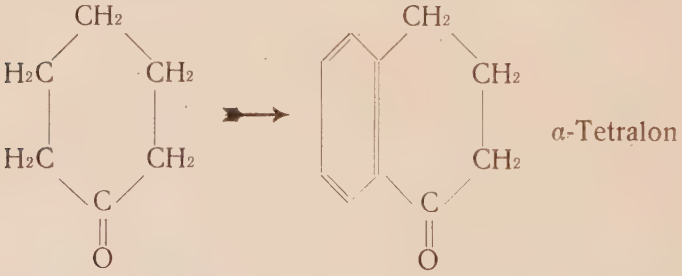
13) J. Lifschitz, Spektroskopie und Kolorimetrie, S. 239.

14) Journ. chem. Soc. 91, 846 (1907).



Phoron p-Chinon

Auch hier und bei den p-Chinolen, die, infolge Fehlens der zweiten Carbonylgruppe des Chinons, dem Typus des Phorons noch näher kommen, haben wir die Erscheinung, daß die Form der Absorptionskurve wesentlich gewahrt bleibt, nur eine Verschiebung nach Rot deutet auf die chromophore Wirkung des Ringschlusses hin. — Cyclohexanon kann man sich als durch Ringschluß aus Methylbuthylketon hervorgegangen vorstellen. Auch bei diesen beiden Körpern ist die genannte Regelmäßigkeit eingehalten: bei analogem Kurvenverlauf ist eine Rotverschiebung in Cyclohexanon zu beobachten. — Führt man in das Molekül des Cyclohexanons einen annelierten Benzolring ein, so gelangt man zum α-Tetralon.



α-Tetralon

Das Ketonband, das im Cyclohexanon, gemessen in Hexan, bei log k = 1,23, $^1/\lambda$ = 34480 cm^{-1}, sein Maximum hat, ist erhöht auf log k 1,46 und verschoben zu $^1/\lambda$ = 30680 cm^{-1}; es schließen sich zwei weitere Maxima an bei log k = 3,2 $^1/\lambda$ = 34720 cm^{-1}) und log k = 3,98, $^1/\lambda$ = 40650 cm^{-1}. Äthanol als Lösungsmittel zeigt die der Ketogruppe zugeordnete Bande stark verflacht bei schwacher Verschiebung nach Ultraviolett. Die beiden höheren Banden sind wohl hauptsächlich der Chromophorwirkung des Benzol-

restes anzurechnen, freilich sind sie in der Höhe ziemlich zusammengerückt. Dies zeigt folgende Tabelle.

Höhe und Lage der Banden des Acetophenons und des α-Tetralons in Hexan.

	tiefe Bande		mittlere Bande		hohe Bande	
	cm^{-1}	log k	cm^{-1}	log k	cm^{-1}	log k
Acetophenon	31100	1,63	36230	2,91	42280	4,10
α-Tetralon	30680	1,46	34720	3,20	40650	3,98

Der Ring des Cyclopentadiens liegt dem anschließend untersuchten Tetraphenylcyclopentadienon[15]) zugrunde. Diese Verbindung ist ausgezeichnet durch sehr intensive, sich über ein ausgedehntes Wellengebiet erstreckende Absorption. Sie besitzt tiefrote Farbe und ist in fast allen Lösungsmitteln, insbesondere auch Hexan, äußerst schwer löslich, sodaß sich bei den Messungen Schwierigkeiten in der Herstellung der erforderlichen Konzentrationen ergaben. Eine Menge von 0,0066 g löste sich in 25 ccm Hexan erst nach zweistündigem Erwärmen auf dem Wasserbade. Die für die Erfassung der der Ketogruppe zuzusprechenden Bande nötige Konzentration 0,019 g in 25 ccm war nur in Benzol zu erhalten; die Messungen in Benzol schließen sich in befriedigender Weise an die in Hexan gewonnenen Ergebnisse an. Die als Carbonylabsorption angenommene Bande hat ihr Maximum bei log k = 3,00, $^1/\lambda = 20000\ cm^{-1}$, liegt also schon weit im sichtbaren Gebiete. Es folgen zwei weitere Banden bei log k = 3,88, $^1/\lambda = 30000\ ccm^{-1}$ sowie log k = 4,44, $^1/\lambda = 38790\ cm^{-1}$. Um die Verschiebungseinflüsse eines durch stärkeren Dipolcharakter ausgezeichneten Lösungsmittels zu erkennen, mußten wir Messungen in optisch reinem Acetonitril vornehmen, da in Äthanol die nötige Konzentration nicht erreicht werden konnte. Hier löste sich das Keton reichlich. Bei

15) Von Herrn Prof. Ziegler in Heidelberg in dankenswerter Weise zur Verfügung gestellt.

gleichbleibender Kurvengestaltung ist in Halbwertshöhe der Ketobande log k = 2,72 eine Verschiebung um 600 cm^{-1} nach kürzeren Wellen festzustellen. — Zur einwandfreien Identifizierung der Ketonbande wurde auch der zugehörige Kohlenwasserstoff, das Tetraphenylcyclopentadien[16]) spektrographisch gemessen: der als Ketonbande angesprochene Absorptionsstreifen fiel, wie erwartet, vollkommen weg, während der Verlauf der beiden übrigen Banden von dem beim Keton festgelegten nur wenig abweicht.

Tetraphenylcyclopentadien — Tetraphenylcyclopentadienon

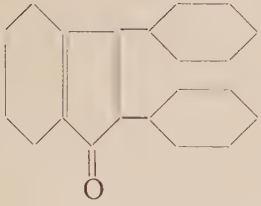
Überblicken wir die Untersuchungen an den hier aufgeführten und zahlreichen anderen Ketonen, so finden wir die Regelmäßigkeit immer erneut bestätigt, daß Lösungsmittel mit stärkerem Dipolcharakter die Absorptionsbande II des Carbonylchromophors nach kürzeren Wellen verschieben; der Grad der Verschiebung ist durch die Intensität der Dipoleigenschaften des Lösungsmittels bedingt.

c) Ketone mit anormaler Verschiebung.

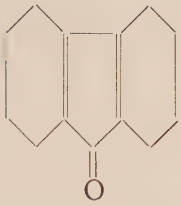
Eine bisher nie beobachtete Abnormität zeigen zwei von uns untersuchte Ketone[17]), das Diphenylindon und das Fluorenon.

16) Ziegler.

17) Ebenso wie Fluoren von Herrn Prof. Ziegler vermittelt.



Diphenylindon



Fluorenon

Beide sind Ketone des Kohlenwasserstoffes Cyclopentadien. Die Verschiebung der Absorptionskurve erfolgt in stärker dipolartigen Lösungsmitteln nach längeren Wellen. Die Lage der Maxima in verschiedenen Lösungsmitteln ist in folgenden Tabellen zusammengestellt:

I. Diphenylindon	I. Bande		II. Bande	
	log k	cm^{-1}	log k	cm^{-1}
in Hexan	3,28	23475	4,56	39060
Acetonitril	3,26	23255	4,54	38910
Äthanol	3,24	22725	4,54	38610

II. Fluorenon	I. Bande		II. Bande		III. Bande	
	log k	cm^{-1}	log k	cm^{-1}	log k	cm^{-1}
in Hexan	2,44	27320	3,34	34960	4,58	40000
Acetonitril	2,44	26180	3,56	34130	4,58	39840
Äthanol	2,45	25970	3,34	34010	4,58	39840

Eine befriedigende Erklärung dieser überraschenden Erscheinung ist heute wohl unmöglich, doch kann folgende Deutung versucht werden. Die Elektronenverhältnisse müssen in den beiden genannten Ketonen völlig abweichend vom normalen Ketontypus sein. Wesentlich beteiligt hieran ist ohne Zweifel die Annelierung der beiden ungesättigten Kohlenstoffringe: Tetraphenylcyclopentadienon, das ja auch ein Keton des Cyclopentadiens ist, jedoch keine annelierte Ringbildung besitzt, erwies sich als normal verschiebend, ebenso die beiden Ketone mit Ringannelierung, Benzanthron und α-Tetralon, deren carbonyltragende Ringe jedoch nur

teilweise ungesättigt sind. Der Eintritt der Ketogruppe in den symmetrischen Kohlenwasserstoffchromophor wird infolge seiner, wenn auch schwachen Dipoleigenschaften, in den Äthylenbindungen desselben gleichfalls Polarität hervorrufen, die das auslösende Moment an Intensität bei weitem überragen kann, da eine große Zahl von Doppelbindungen davon betroffen wird. Die so entstehenden chromophoren C-Jonen mögen nun zusammen mit der Carbonylgruppe eine Art chromophorer Einheit bilden; die positiven Carboniumionen bewirken eine Umkehr des Verschiebungssinnes nach Rot. Daß diese Verschiebung sich im Fluorenon, wo noch ein zweiter Benzolkern an der Annelierung beteiligt ist, gegenüber Diphenylindon nicht unwesentlich erhöht, steht durchaus im Einklang mit dieser Annahme. So kann auch die Tatsache eine Erklärung finden, daß bei dem zum Fluorenon gehörigen Kohlenwasserstoff Fluoren nicht nur die der Ketogruppe zuerkannte Bande verschwindet, sondern auch die nächsthöhere. An ihre Stelle tritt eine neue Bande, die ein äußerst schmales, um 0,6 im log k gehobenes Maximum aufweist. Der Austritt der Carbonylgruppe ist also nicht nur von dem Verschwinden der ihr eigentümlichen Absorption, sondern auch von einer grundlegenden Änderung der chromophoren Eigenschaften des Gesamtmoleküls begleitet.

d) Halochromieerscheinungen.

Viel beobachtet ist die Erscheinung, daß Ketone, neben zahlreichen anderen Körperklassen, mit Metallsalzen und Säuren Farbeerscheinungen hervorrufen bezw. im Gebiete der ultravioletten Wellen ihre Absorption nach Rot verschieben. Diese Halochromieerscheinungen erklärt P. Pfeiffer[18]) folgendermaßen: Das Salz- oder Säuremolekül lagert sich zunächst an das Sauerstoffatom der Carbonyl-

18) P. Pfeiffer, Org. Molekülverbindungen, S. 85.

gruppe an nach dem Schema $\begin{matrix} R \\ \diagdown \\ \diagup \\ R \end{matrix} > C = O \ldots . HX$,

wobei anfänglich nur die am Sauerstoff freie geringe Partialvalenz abgesättigt wird. Dann wird weitere Affinität des O-Atoms beansprucht; infolgedessen tritt am C-Atom freie Affinität auf, es nimmt ungesättigten Charakter an. Die Entstehung solcher ungesättigten Einzelkohlenstoffatome ist nach P. Pfeiffer die Ursache der Halochromieerscheinungen.

Da das Carbonyl-C-Atom bereits in freien Ketonen als in schwachem Maße ungesättigt erscheint, ist in den Halochromieerscheinungen keine plötzliche, grundlegende Änderung der Elektronenanordnung, sondern ein allmählicher Übergang vom Zustande des freien Ketons bis zur endgültigen Anlagerung der Salz- oder Säuremoleküle zu erblicken. Dieser Übergang ist z. B. erkennbar an Mesityloxyd und Phoron[19]). In Hexan zeigt Mesityloxyd das bekannte Ketonbandmaximum etwa bei $\log k = 1{,}6$, $^1/\lambda = 30490\,\text{cm}^{-1}$. In $CaCl_2$-Lösung (9-nCl') tritt eine Verschiebung der höher gelegenen Bande und ihres Anstiegs nach Rot ein. Die Ketonbande, wie in anderen dipolartigen Lösungsmitteln nach Ultraviolett verschoben, hat kein Maximum mehr, ist jedoch an einer starken Durchbiegung des Anstieges deutlich erkennbar. Leider liegt eine Messung in Schwefelsäure nicht vor. Da jedoch bei Phoron mutatis mutandis analoge Verhältnisse herrschen, kann seine Absorptionskurve in H_2SO_4 zum Vergleich herangezogen werden. Hier ist die Ketonbande verschwunden, die Absorption äußerst stark nach Rot verschoben; die chromophore Carbonylgruppe existiert nicht mehr.

P. Pfeiffer erklärt die Verschiebung nach Rot als eine Wirkung des Carboniumions. Es ist jedoch nicht ohne weiteres ersichtlich, weshalb die Ab-

19) G. Scheibe B. 58, 594 (1925).

sorptionsbanden, die bei Phoron und Mesityloxyd der Äthylenlücke, bei Trimethylacetophenon und Benzophenon dem Benzolchromophor zuzusprechen sind, in erster Linie der Verschiebung unterliegen. Nur indirekter Einfluß des Carboniumions kann der Urheber sein: Das in hohem Maße ungesättigte Carboniumion wird benachbarte Chromophore besonders stark beeinflussen. Der mit steigender Dissoziationskraft des Lösungsmittels immer stärker hervortretende Joncharakter des C-Atoms bewirkt eine Deformierung der Elektronenbahnen im benachbarten Chromophor (Phenyl, Äthylen); er wird durch Induktionswirkung polar, was sich seinerseits in der Verschiebung der Absorptionskurve zu erkennen gibt.

2. Farbvertiefende Wirkung von Halogenkohlenwasserstoffen auf Benzolkohlenwasserstoffe.

Nach Untersuchungen von G. Scheibe, A. Rosenberg und E. Lederle zeigen aliphatische Halogenkohlenwasserstoffe eine starke Beeinflussung der Absorption, die auf besonders gelagerte Verhältnisse zurückgeführt werden muß. Während die Ketonbande des Acetons in Lösungsmitteln mit steigendem Dipolcharakter, von Hexan als Normallösungsmittel aus betrachtet, nach Ultraviolett verschoben wird, tritt in Tetrachlorkohlenstoff eine geringe Abwanderung nach Rot auf. Die Ursache ist in der Deformierung der Elektronenbahnen des Tetrachlorkohlenstoffes durch das starke Dipolmoment der Carbonylgruppe zu sehen. Wenn Tetrachlorkohlenstoff trotz der Beladung mit vier Atomen eines an sich sehr stark ionogenen Elementes, wie es Chlor darstellt, kaum ein Dipolmoment besitzt, so ist eine Erklärung in der Symmetrie seiner Molekülanordnung zu finden. Im Molekül bestehen zwischen dem zentralen C-Atom und den vier Cl-Atomen Dipolmomente von je gleicher Größe. Die tetraedrisch-symmetrische Anordnung des Oktupols

verhindert jedoch, daß sie zur Wirkung kommen, sie kompensieren sich gegenseitig. Gerät nun das an sich neutrale Molekül in den Wirkungsbereich einer Atomgruppe mit Dipolmoment, so können deren elektrische Felder die Symmetrie durch Induktion stören: es erfährt z. B. ein Cl-Atom hiedurch eine Deformierung seiner Elektronenbahnen, ändert somit sein Dipolmoment und die an sich geringfügige Änderung führt durch Wechselwirkung mit den restlichen Cl-Atomen zum Auftreten starker Dipolerscheinungen. Die Folge werden ausgeprägte optische Änderungen sein. Daß recht gering dipolartige Gruppierungen den Anstoß geben können, sehen wir aus dem Verhalten der Benzolhomologen. Auf Benzol selbst ist CCl_4 von nur geringer Einwirkung: der symmetrische Benzolchromophor ist nicht geeignet, die genannte Erscheinung auszulösen. Das schwache Dipolmoment der CH_3-Gruppe[20]), jedoch deformiert die Elektronenbahnen des Tetrachlorkohlenstoffes. Die Größe der Deformierung wächst mit steigender Methylgruppenzahl, im gleichen Sinne wird die Rotverschiebung der Absorptionskurve größer werden. Bei Mesitylen ist zu $\log k = 3{,}0$ gegen Hexan eine Verschiebung von $^1/\lambda = 43670\,cm^{-1}$ auf $^1/\lambda = 39370\,cm^{-1}$, also um $4300\,cm^{-1}$ wahrzunehmen, im Hexamethylbenzol[21]) beträgt diese Verschiebung etwa $5000\,cm^{-1}$, wohingegen α-Methylnaphthalin mit seiner einzigen Methylgruppe in Höhe $\log k = 3{,}0$ nur eine Differenz von etwa $900\,cm^{-1}$ feststellen läßt. Daß diese großen Unterschiede nicht auf grundlegende Änderungen der Benzolderivate bezw. ihrer Dipolmomente zurückzuführen sind, sondern die Ursache im Tetrachlorkohlenstoff zu suchen ist, erhellt aus den Messungsergebnissen an p-Cymol. Auch hier tritt eine sehr starke Verschiebung auf ($\log k = 3{,}0$ von $44350\,cm^{-1}$ zu $40900\,cm^{-1}$), nur wenig

20) P. Debye, Z. f. Elektrochemie 34, 453 (1928).

21) Absorptionskurve s. G. Scheibe B. 59, 2618 (1926).

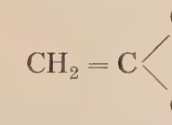
beeinflußt in Form und Lage kehren jedoch die charakteristischen Benzolschwingungsbanden zwischen $\log k = 2{,}3 - 2{,}8$ wieder. Es kann also lediglich die im CCl_4 induzierte Polarität die veränderten Verhältnisse geschaffen haben.

Ähnliche Beziehungen liegen bei anderen Halogenkohlenwasserstoffen vor. Bromoform zeigt bereits ein Dipolmoment, da eine Kompensation, wie sie bei Tetrachlorkohlenstoff obwaltet, nur teilweise möglich ist. Auch hier ist die Verschiebung abhängig von der Zahl der Methylgruppen: die Lage der Absorption in Benzol ist kaum verschieden von der in Hexan, in m- und p-Xylol wandert die Kurve entsprechend den geringen Dipolmomenten (bei p-Xylol ziemlich 0, bei m-Xylol etwas größer; s. P. Debye l. c.) nur wenig nach Rot und zwar ganz in der erwarteten Reihenfolge Benzol → p-Xylol → m-Xylol. Daß p-Xylol kein merkliches Dipolmoment besitzt, ist wohl ebenfalls auf symmetrische Anordnung der Methylgruppen zurückzuführen. Hexamethylbenzol verursacht eine sehr große Verschiebung, entsprechend seinen zahlreichen Methylresten. Dieser Befund ist auffällig, da auch hier Kompensation der Dipolmomente infolge symmetrischer Anordnung zu erwarten wäre. Leider liegen keine Messungen des Dipolmomentes vor. Die Verschiebung übertrifft die in Tetrachlorkohlenstoff festgestellte noch wesentlich. — Auch in Chloroform ist diese Verschiebung festzustellen[22]) jedoch nicht in so extremen Maße wie bei Tetrachlorkohlenstoff und Bromoform. Es ist vielleicht anzunehmen, daß die Asymmetrie dieses Moleküls mit schon ausgeprägtem Dipolmoment bereits eine ziemlich stabile Lage der einzelnen Dipolmomente zueinander geschaffen hat, die eine weitere Beeinflussung durch die geringen Dipolkräfte der Methylgruppen wesentlich erschwert.

22) Absorptionskurven G. Scheibe l. c.

3. Der Äthylenchromophor.

Ein weiterer Chromophor von großer Bedeutung liegt in der Äthylendoppelbindung vor. Die meisten und wichtigsten der modernen Farbstoffe weisen ihn in ihren Grundsubstanzen, den Kohlenwasserstoffen Benzol, Naphthalin, Anthracen usw. in Form zyklischer Anhäufungen auf. Er ist von Lüthy[23]), G. Scheibe und Schülern[24]) u. a. eingehend untersucht; hier seien einige ergänzende Messungen mitgeteilt. J. Lifschitz[25]) ordnet in einer Zusammenfassung der Forschungsergebnisse von J. Stark, V. Henri und deren Schülern auch dem Äthylenchromophor zwei Bandengruppen zu. Die Untersuchungen von G. Scheibe und Schülern[26]) geben jedoch hiefür keine Bestätigung. Es wurde immer nur eine typische Äthylenbande gefunden; als Beispiele seien die Absorptionskurven von Diallyl, Acrolein, Vinyläthyläther u. a. genannt. Die von Lüthy bei Trimethyläthylen festgestellte, zweite Bande, die ihr Maximum bei $\log k = -1{,}1$; $1/\lambda = 43480\,\mathrm{cm}^{-1}$ hat, erklärt sich aller Wahrscheinlichkeit nach als durch Verunreinigungen hervorgerufen. Bei derartig hohen Konzentrationen, wie sie bei Messungen in diesem Gebiete nötig sind, ist selbst der Einfluß prozentisch minimaler Beimengungen von Fremdkörpern nicht zu vernachlässigen. — Die einwandfrei festgestellte Äthylenbande hat ihr Maximum bei etwa $\log k = 4{,}0$ in einfachen Verbindungen. Es liegt soweit nach kurzen Wellen, daß es nur durch Extrapolation gewonnen werden kann. So läßt Ketendiäthylacetal



ein Maximum nicht mehr erkennen; letzter Meßpunkt liegt bei $\log k =$

23) Lüthy Ph. Ch. 107, 285 (1923).

24) F. Riedel, Diss. Erlangen 1927.

25) J. Lifschitz, Spektroskopie und Kolorimetrie, S. 243.

26) F. Riedel, Diss. Erlangen 1927.

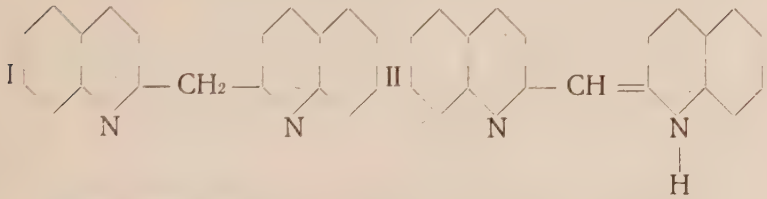
2,74, $^1\lambda = 46300\,cm^{-1}$. Ein bei $\log k = 1{,}16$, $^1\lambda$ $38170\,cm^{-1}$ auftretendes Maximum ist nicht mit Sicherheit dem Acetal zuzuordnen, da die Reinigung von dem bei der Synthese verwendeten Essigester infolge nur geringer Differenz der Siedepunkte erhebliche Schwierigkeiten machte. Die refraktometrische Prüfung auf Reinheit ergab als Mittel von sechs Messungen $n_D^{15} = 1{,}36993$, während Scheibler den Wert 1,36433 angibt.

Die stark rot verschiebende Wirkung der Anhäufung von Doppelbindungen im Molekül ist an Sorbinsäure CH_3-CH = CH-CH = CH-COOH, evident, wo zwei Äthylen- und eine C = O-Doppelbindung, in konjugierter Stellung angeordnet sind. Unter ihrem Einfluß ist das Äthylenbandmaximum in Hexan bis zu $38170\,cm^{-1}$ gewandert, während es in Verbindungen mit einer Doppelbindung nicht faßbar ist. Die Anwesenheit der zweiten Äthylenbindung macht sich nur in der Erhöhung des Maximums um 0,3 im log k bemerkbar, wie F. Riedel[27]) durch Extrapolation bereits beim Diallyl, das auch zwei Doppelbindungen besitzt, feststellen konnte. Vergl. fernerhin die Messungen von G. Scheibe und R. Pummerer B. 60,2163 an Isopren und Dimethylbutadien. Selbst die Einführung einer konjugierten Doppelbindung ins Molekül, die das Absorptionsgebiet stark verbreitert, bewirkt noch keine Zerlegung dieses einen hohen Maximums in zwei niedrigere, wie sie eigentlich von zwei Äthylenbindungen hervorgerufen werden sollten. – Auch hier verschiebt Lösungsmitteleinfluß in langwelligem Sinne von Hexan zu Äthanol und Wasser. Das Maximum des Na-Salzes der Säure liegt in etwa gleicher Höhe, ist aber um ungefähr 700-^1 nach Violett verschoben.

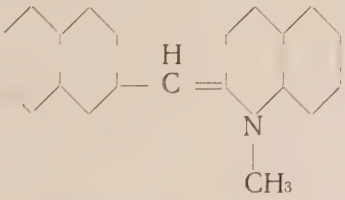
27) l. c.

4. Der Chromophor in Dichinolylmethanderivaten.

Als letzter Chromophor wurde derjenige von Dichinolylmethanderivaten[28]) der Messung unterzogen. Das freie Dichinolylmethan selbst existiert in zwei Formen, einer farblosen und einer roten, denen die Formeln I und II zukommen.



Als farbbildende Ursache ist in II der Übergang des einen Wasserstoffatomes vom Zentral-C-Atom an ein N-Atom anzusehen; dabei tritt am Zentralatom eine Doppelbindung und damit eine durch das ganze Molekül fortlaufende Kette von konjugierten Lückenbindungen auf; dieses ganze System ist also der Chromophor des Moleküls. Es ist nicht möglich die rote Form in Lösung zu isolieren, vielmehr tritt immer ein Gleichgewicht mit der weißen Form auf[29]). Ersetzt man das N-ständige H-Atom durch eine Methylgruppe, so gelangt man zum N-methyl-(2, 2)-dichinolylmethan



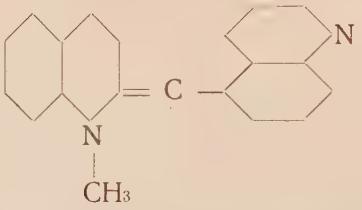
eine farblose Form ist hier infolge Fixierung der Valenzen am Stickstoff nicht mehr möglich. In Hexan erfolgt zunächst ein steiler Anstieg zum Maximum der

28) G. Scheibe B. 54, 787; 55, 3159; 56, 137.

29) Absorptionskurven des Gleichgewichts s. G. Scheibe B. 56, 139.

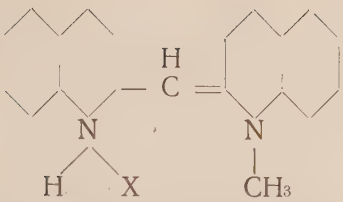
Bande I bei $\log k = 4{,}42$, $^1/\lambda = 22200\,cm^{-1}$, dem ein Minimum bei $\log k = 3{,}72$ und $28000\,cm^{-1}$ folgt, ihm schließen sich zwei weitere Maxima-Banden II und III — an bei $\log k$ 4,2 und $32000\,cm^{-1}$ bezw. $\log k =$ 4,2 und 36500; dann setzt ein weiterer Anstieg ein. Äthanol als Lösungsmittel verschiebt schwach nach Rot, etwa $300\,cm^{-1}$, ändert aber die Form der Kurve nicht.

Befindet sich das unbesetzte N-Atom in p-Stellung zum zentralen Kohlenstoffatom, so gelangt man zum N-methyl-(2, 4)-dichinolylmethan.



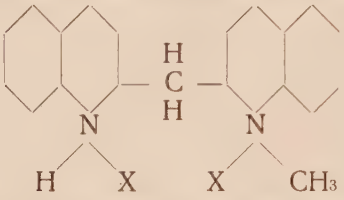
Seine Absorption liegt in Hexan infolge dieses Platzwechsels um etwa $3000\,cm^{-1}$ weiter nach Ultraviolett: das erste Maximum findet sich bei $\log k = 4{,}2$, $^1/\lambda = 25000\,cm^{-1}$, ihm folgt ein Minimum bei $\log k$ 3,4 und $30000\,cm^{-1}$, weiterhin schließt sich ein Maximum an bei $\log k = 4{,}35$ und $^1/\lambda = 38300\,cm^{-1}$. Auffallend ist der im Gegensatz zur Base mit o-ständigem N-Atom sehr große Einfluß des Lösungsmittels: Äthanol verschiebt dort um 300, hier um $2500\,cm^{-1}$; zugleich erfährt das erste Maximum eine Erhöhung um 0,12 im $\log k$ auf 4,33, sodaß es sich der Höhe von Bande I in o-Base ziemlich nähert. Wahrscheinlich ist die Dipolnatur des p-ständigen N-Atoms wesentlich gestiegen. So läßt sich die stärkere Beeinflussung durch die polaren Wirkungen des Lösungsmittels zwanglos erklären.

Einen Einblick in das Wesen der Farbbildung am N-methyl-(2, 2)-dichinolylmethan erhält man bei Anlagerung von Säure in steigenden Konzentrationen und Verfolgung der Absorptionsänderungen. Tritt in das Molekül ein Molekül-Säure, so erhält man ein Farbstoffsalz der Formel



Die Absorption wandert nach Rot um etwa 3000 cm^{-1}, entsprechend der bathochromen Wirkung der Säure. Die Messung mit $^1/_2$ Mol H_2SO_4 zeigt bereits diese Erscheinung. Die Bande I ist gegenüber der freien Base gesunken — auf $\log k = 4{,}17$ —, das anschließende Minimum ist ebenfalls tiefer gelegen (3,31 gegen 3,72), während die beiden folgenden Maxima höher werden. Bei 1-molarer Konzentration sinkt das erste Maximum weiterhin etwas bis $\log k = 4{,}05$, während die beiden anderen ansteigen. In 4 und 10 Mol Schwefelsäure bleibt jedoch die Höhe des ersten Maximums völlig gleich der bei 1 Mol, die beiden folgenden steigen wieder nach Maßgabe der Konzentration an Säure. Betrachtet man Bande I, die allein im Sichtbaren liegt, als die eigentliche Farbstoffbande, so kann aus ihrer von 1—10 Mol Säure vollkommen stabilen Lage geschlossen werden, daß die Anlagerung von 1 Mol Säure bei der Konzentration, die nur dieses eine Mol enthält, bereits völlig durchgeführt ist und weitere Konzentration bis 10 Mol keine wesentliche Änderung bringt. Die Absorptionskurve bei Anwesenheit von nur $^1/_2$ Mol Säure zeigt dagegen eine Lage des Maximums z w i s c h e n den beiden stabilen Niveaus der freien Base und des Farbsalzes; hier ist also wohl eine erst teilweise vollzogene Anlagerung des Säuremoleküls anzunehmen, was ja auch durchaus einleuchtend ist. Erst mit weit höherer Konzentration beginnt die Anlagerung des zweiten Mols Säure: bei 100 Mol Säure finden wir plötzlich ein erneutes Sinken von Bande I auf $\log k = 3{,}8$, während die beiden nach Ultraviolett gelegenen Banden abermals erhöht werden. Die Lösung zeigte dabei eine wesentliche Aufhellung der Farbe. Langsam beginnt die Zerstörung des Farb-

stoffcharakters. Die Anlagerung des zweiten Mols Säure vernichtet die Doppelbindung am Zentralkohlenstoffatom und damit die durch das Gesamtmolekül gehende Aneinanderreihung konjugierter Doppelbindungen, den Chromophor der Substanz. Der Typus der farblosen Form von Dichinolylmethan ist erreicht und damit ihre Farblosigkeit.



Während das unbesetzte N-Atom über stark basische Eigenschaften verfügt — die einmolare Menge Säure genügte bereits zu ihrer völligen Absättigung —, ist dies beim methylierten Stickstoff in weitaus geringerem Maße der Fall. Ein Handversuch mit 1000 Mol Schwefelsäure ergibt immer noch schwache Eigenfarbe der Lösung. Erst bei 1500 Mol ist sie völlig verschwunden, die Anlagerung des zweiten Moleküls Säure vollzogen. Mit der Farbe zusammen ist auch Bande I, unsere Farbstoffbande, verloren gegangen. Die Absorption beginnt mit steilem Anstieg zu Banden II und III, die neuerliche starke Erhöhung aufweisen. Der Beginn der Absorption ist um etwa 19000 cm^{-1} nach Violett verschoben.

Die folgende Tabelle setzt die Lage der Maxima bei den verschiedenen Konzentrationen zueinander in Vergleich.

Lösungsmittel Äthanol	**Bande I**		**Bande II**		**Bande III**	
	log k	cm^{-1}	log k	cm^{-1}	log k	cm^{-1}
Freie Base	4,42	22200	4,20	32000	4,20	36500
+ $^1/_2$ Mol H_2SO_4	4,08	19600	4,19	31600	4,75	42100
+ 1 Mol	4,04	19300	4,24	31400	4,77	42100
+ 4 Mol	4,04	19300	4,26	31600	4,78	42000
+ 10 Mol	4,04	19300	4,34	31500	4,81	41800
+ 100 Mol	3,80	19600	4,40	31500	4,84	41700
+ 1500 Mol	—	—	4,46	31100	4,91	41500

B. Praktischer Teil.

I. Meßmethoden.

Für unsere Absorptionsmessungen wurde der „Spektograph für Chemiker" von Zeiß, Jena verwendet; die Aufnahmen im äußersten Ultraviolett erfolgten nach der Henri'schen Methode[30]). Als Lichtquelle diente ein zwischen geeigneten Metallelektroden (Aluminium ist in diesem Gebiete verhältnismäßig linienreich) übergehender Hochspannungsfunke. Die Methode liefert brauchbare Werte, doch nehmen die so durchgeführten Messungen viel Zeit in Anspruch. — Im Gebiet von ca. 220—500 m μ (45000—20000 cm^{-1}) tewährte sich die Sektorenmethode nach G. Scheibe[31]). Eine wesentliche Verbesserung brachte die Entfernung des Quarzfluoritachromaten, der einen großen Teil des eingestrahlten Lichtes weggenommen hatte. Während früher die Belichtungsbasis von 20" üblich war, ist sie jetzt auf maximal 3" gesenkt worden bei durchaus günstigen Belichtungsintensitäten. — Aufnahmen über 500 m μ und bis zur Rotgrenze des Sichtbaren wurden ebenfalls nach der Sektorenmethode durchgeführt. Anstelle des Cornuprismas für kurze Wellen tritt das Rutherfordprisma. Das Licht lieferte ein zwischen eisensalzimprägnierten Dochtkohlen übergehender Lichtbogen, während für Messungen zwischen 220 und 500 m μ vorzüglich der Eisen- bezw. Kupfereisenlichtbogen Verwendung fand. Je nach dem Meßgebiet wurden ortho — bezw.

30) S. F. Riedel, Diss. Erlangen, 1928.

31) G. Scheibe, B. 57, 1330.

panchromatische Platten verwendet. Für äußerstes Ultraviolett empfindlich wurden Extrarapidplatten nach Sensibilisierung mit reinster Vaseline.

II. Herstellung und Reinigung der Substanzen.

Die optische Reinheit wurde bei festen Körpern durch mindestens fünfmaliges Umkristallisieren, bei flüssigen durch mehrfaches Fraktionieren mit Destillierkolonne erreicht.

1. Acetoxim, nach V. Meyer aus Aceton (aus der Bisulfitverbindung) und Hydroxylaminchlorhydrat in wässeriger Lösung gewonnen. Weiße, harte, sehr flüchtige Prismen, aus Ligroin umkristallisiert. Fp. 59°.

2. Sorbinsäure[32]). Crotonaldehyd und Malonsäure werden in Pyridin gelöst und drei Stunden am Rückflußkühler erhitzt. Weiße, feine Kristalle, aus Wasser umkristallisiert. Fp. 134°.

3. Trimethylacetophenon[33]). Man erhitzt Acetophenon mit Jodmethyl und gepulvertem Ätzkali im Einschmelzrohr und erhält zunächst Äthylphenylketon (Sp. 212°). Bei Wiederholung der Methylierung gibt es Isopropylphenylketon (Sp. 215 bis 217°). Die dritte Methylierung führt endlich zu Trimethylacetophenon. Aromatisch riechendes, farbloses Öl. Sp. 219—220°.

4. Benzanthron[34]) wurde aus dem uns zur Verfügung stehenden Phenyl-α-naphthylketon durch Ringschluß mittels Aluminiumchlorid gewonnen. Die Reinigung geschah durch Sublimation im Vacuum. Hellgelbe Nadeln, Fp. 170°.

5. α-Tetralon[35]). Sorgfältig fraktioniertes Tetralin (Tetrahydronaphthalin) wurde in Eisessig gelöst, Chromsäure, in Essigsäure gelöst, zuge-

32) Doebner, B. 33, 2140.

33) Nef A. 310, 318.

34) Scholl und Seer, A. 394, 143.

35) G. Schröter, D.R.P. 346948 Kl. 120 v. 21. 1. 1920, ausg. 17. 1. 1922.

geben und die Oxydation an der Rührmaschine bewerkstelligt. Mehrmalige Vacuumdestillation führt zum reinen Produkt, das ein schwach gelbes, bewegliches Öl vom Sp. 257° darstellt.

6. N-methyl-(2,2)-dichinolylmethan. Zunächst Gewinnung von N-methylchinolinsulfat[36]) aus Chinonlin und Dimethylsulfat; wässerige Lösung hievon wurde zu einer heißen Auflösung von Ferricyankali gegeben. Ausschütteln mit heißem Benzol, Abdampfen desselben, Fraktionieren des Rückstandes aus nichttubulierter Retorte. Fp. 78°. — Die Oxydation wurde auch elektrolytisch durchgeführt[37]), indem man das Sulfat in Wasser löste und in eine Tonzelle brachte, die in ein mit NaOH gefüllltes Standgefäß gegeben wurde. Anode war eine aus Eisendrahtnetz bestehende Rührvorrichtung, Kathode ein starkes Eisenblech. Unter ständigem Rühren erfolgte Zugabe von kleinen Mengen Ferricyankali. Der Versuch wurde nach Verbrauch der theoretisch nötigen Amperestunden abgebrochen. Das so gewonnene N-methylchinolon wurde in α-Chlorchinolin übergeführt, indem wir es mit Phosphorpentachlorid, in p-Dichlorbenzol gelöst, chlorierten. Sp. 270°. — Erhitzen von α-Chlorchinolin mit 2 Mol Chinaldin führt zum Dichinolylmethan[38]). Mit zwei Mol Salzsäure entstand das Dichlorhydrat des Dichinolylmethans. Hieraus mit Lauge in Freiheit gesetzte Base bildete, mit molaren Mengen von Dimethylsulfat erhitzt N-methyldichinolylmethan. Es wurde gereinigt durch fünfmaliges Umkristallisieren aus Äthanol und bestand in optisch reinem Zustand aus braungelben, glänzenden Blättchen vom Fp. 156°.

---

36) Guthmann, Diss. Erlangen 1915.

37) O. Fischer u. Chur. J. f. pr. Ch. 89, 466; 93, 363.

38) G. Scheibe B. 54, 790; 55, 3159.

III. Reinigung der Lösungsmittel.

1. Hexan wurde aus dem Kahlbaum'schen Präparat fraktioniert, mit konz. Schwefelsäure zur Befreiung von ungesättigten Verbindungen geschüttelt, gewaschen, getrocknet und mit Kolonne destilliert. Sp. 64°.

2. Äthanol und Methanol wurden mehrere Stunden über Kalk am Rückflußkühler gekocht und dann mehrfach destilliert.

3. Wasser wurde mit Kaliumpermanganat gekocht und destilliert.

4. Acetonitril wurde mit Phosphorpentoxyd getrocknet und mehrfach fraktioniert.

5. Schwefelsäure wurde als konz. Schwefelsäure „pro analysi" von C.A.F. Kahlbaum angewandt.

Zum Schlusse meiner Arbeit sei es mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. Scheibe, meinen herzlichen Dank auszusprechen für die freundliche Hilfe und die Ratschläge, die er mir während meiner Arbeit in reichem Maße zuteil werden ließ.

IV. Tabellen.

Acetoxim in Hexan			Acetoxim in Methanol			Acetoxim in Wasser		
log c = 0,25687 — 2			log c = 0,25687 — 2			log c = 0,25687 — 2		
λ	1/λ	log k	λ	1/λ	log k	λ	1/λ	log k
2422	41290	0,921	2440	40980	0,921	2575	38830	0,921
2384	41940	1,222	2420	41320	1,222	2539	39390	1,222
2358	42410	1,398	2391	41820	1,398	2531	39510	1,398
2332	42880	1,575	2384	41940	1,575	2509	39860	1,575
2315	43200	1,775	2345	42640	1,775	2485	40240	1,775
2308	43330	1,964	2316	43180	1,964	2453	40770	1,964
2292	43630	2,147	2299	43500	2,147	2391	41820	2,334
2256	44330	2,374	2265	44150	2,374	2371	42180	2,399
2217	45110	2,582	2239	44660	2,585	2355	42460	2,522
2189	45680	2,771	2199	45480	2,771	2283	43800	2,743
2163	46230	2,971				2199	45480	2,969
						2109	47420	3,121
						2056	48640	3,267
						2028	49310	3,341

Sorbinsäure in Aethanol			Sorbinsäure in Hexan			Sorbinsäure in Wasser		
$\log c_1 = 0{,}91315 - 2$ $\log c_2 = 0{,}14944 - 3$ $\log c_3 = 0{,}14944 - 3$			$\log c = 0{,}16297 - 3$			$\log c = 0{,}14111 - 3$		
λ	$1/\lambda$	log k	λ	$1/\lambda$	log k	λ	$1/\lambda$	log k
3148	31770	0,565	2965	33730	1,915	3073	32540	1,937
3082	32450	1,167	2944	33970	2,128	3060	32680	2,150
3032	32980	1,576 c_1	2926	34180	2,342	3036	32940	2,391
2994	33400	1,973	2910	34360	2,528	3023	33080	2,591
2956	33830	2,375	2880	34720	2,917	3009	33230	2,780
2910	34360	2,756	2864	34920	3,128	2965	33730	3,191
2860	34960	3,142 c_2	2848	35110	3,326	2241	44620	3,597 c
						2906	34410	
2817	35500	3,625 c_3	2832	35310	3,516	2313	43230	
2218	45090					2878	34750	3,776
						2063	48470	
2797	35760	3,737 c_2	2814	35540	3,723	2836	35260	3,994
2268	44290		2274	43970		2380	42020	
2776	36020	3,846 c_3	2796	35770	3,913	2786	35890	4,181
2276	43940		2310	43290		2425	41240	
2724	36710	4,108 c_3	2768	36130	4,125	2718	36790	4,306
2360	42370		2389	41860		2501	39986	
2633	37980	4,357 c_2	2670	37450	4,337			
2466	40550		2567	38960				
2592	38580	4,450 c_2						
2515	39760							

Sorbinsaures Natrium in Wasser

$\log c = 0{,}13547 - 3.$

λ	$1/\lambda$	log k	λ	$1/\lambda$	log k
2812	35560	3,496	2700	37040	4,153
			2355	42460	
2778	36000	3,721			
			2613	38270	4,371
2732	36600	3,940	2485	40240	
2290	43670				
			2663	37550	4,264
			2396	41740	

Trimethylacetophenon in Aethanol			Trimethylacetophenon in Hexan			Trimethylacetophenon in konz. H_2SO_4		
$\log c_1 = 0{,}09585 - 2$; $\log c_2 = 0{,}96946 - 4$; $\log c_3 = 0{,}20712 - 2$.			$\log c = 0{,}47172 - 3$			$\log c_1 = 0{,}79265 - 2$; $\log c_2 = 0{,}79265 - 3$; $\log c_3 = 0{,}19531 - 3$.		
λ	$1/\lambda$	log k	λ	$1/\lambda$	log k	λ	$1/\lambda$	log k
3480	28735	1,343	2983	33520		3956	25280	1,346
			3049	32800	1,606			
3442	29050	1,559	3416	29270		3907	25595	1,565
3347	29880	1,765	2956	33830	1,819	3866	25865	1,798
2994	33400	2,195	2940	34010	2,007	3830	26110	1,982
2944	33970	2,583 c_1	2896	34530	2,418	3757	26620	2,363
2906	34410	2,790	2880	34720	2,608	3694	27070	2,746
2630	38020	3,192	2825	35400		3644	27440	
			2673	37420	2,819	2584	38700	2,965
2584	38700	3,410	2555	39140		2350	42550	
2558	39090	3,615	2543	39320	2,908	3510	28490	3,195
						2638	37910	
2534	39460	3,805	2527	39570	3,207			
						3304	30270	3,380
2496	40060	4,018 c_2	2517	39730	3,415	2678	37340	
2337	42790							
			2496	40060	3,817	3212	31130	3,666
2447	40870	4,106	2265	44150		2712	36870	
2837	35250	2,949 c_3	2467	40540	3,927	3156	31690	3,776
			2287	43730		2779	35980	
2660	37590	3,020						
			2438	41020	4,034	3109	32160	3,881
2630	38020	3,081	2318	43140		2824	35410	
2621	38150	3,151	2350	42550	4,128	3089	32370	3,977
						2843	35170	
3248	30790	1,873						
						3069	32580	4,093
3026	33050	1,983				2873	34810	
						3056	32720	4,204
						2906	34410	
						3022	33090	4,311
						2960	33780	

Trimethylacetophenon in H_2SO_4

$\log c = 0{,}67129 - 3$

λ	1/λ	log k
2548	39250	2,927
2402	41630	
2319	43120	3,104
2245	44540	3,304
2215	45150	3,510
2190	45660	3,695
2145	46620	3,897
2072	48260	4,006

Ketenacetal in Hexan

$\log c = 0{,}81635 - 2$

λ	1/λ	log k
2757	36270	0,662
2750	36360	
2453	40770	0,883
2292	43630	
2700	37004	
2534	39460	1,110
2274	43970	
2260	44250	1,374
2256	44330	1,626
2236	44720	1,958
2221	45020	2,179
2184	45790	2,329
2172	46040	2,550
2160	46300	2,752

Tetraphenylcyclopentadienon in Hexan

$\log c = 0{,}81497 - 4$

λ	1/λ	log k
4285	23340	2,819
3970	25190	
4650	21505	3,044
3872	25825	
3780	26450	3,220
3752	26650	3,344
3696	27055	3,520
3610	27700	3,643
3528	28345	3,820
3022	33090	3,943
2967	33700	4,025
2898	34510	4,119
2712	36870	4,340
2445	40900	
2445	40900	4,280
2312	43250	
2472	40450	4,360
2269	44070	
2517	39730	4,427
2254	44370	

Tetraphenylcyclopentadienon in Benzol			Tetraphenylcyclopentadienon in Acetonitril			Tetraphenylcyclopentadien in Hexan		
log c = 0,30069 — 3			log c = 0,71670 — 4			log c = 0,49451 — 4		
λ	1/λ	log k	λ	1/λ	log k	λ	1/λ	log k
6638	15065	1,476	6217	16085	2,060	4045	24720	2,283
6435	15540	1,777	6035	16570	2,361	4010	24940	2,584
6347	15755	1,920	5895	16965	2,538	3965	25220	2,796
6247	16010	2,178	5645	17715				
			4230	23640	2,762	3935	25410	3,010
6170	16210	2,354	4003	24980				
						3900	25640	3,197
6057	16510	2,532	5265	18995				
			4583	21820	2,974	3870	25840	3,396
5890	16980		3897	25660				
4335	23070	2,690				3825	26145	
4070	24570		3635	27510	3,661	3022	33090	3,585
						2973	33640	
5665	17650		3436	29105				
4575	21860	2,831	3180	31450	3,837	3725	26845	
3965	25220		2954	33850		3136	31890	3,797
						2910	34360	
3930	25445	2,990	2843	35170	4,058			
						3620	27625	
			2738	36520	4,201	3284	30450	3,995
			2442	40950		2840	35210	
			2358	42410	4,312	2800	35710	4,153
						2727	36670	
						2277	43920	4,255
						2190	45660	
						2532	39490	
						2319	43120	4,356
						2171	46060	
						2148	46560	4,445
						2125	47060	4,536
						2105	47510	4,631

Tetraphenylcyclopentadien in Methanol

log c = 0,17999 — 4

λ	1/λ	log k
3990	25060	2,597
3952	25305	2,898
3920	25510	3,074
3885	25740	3,259
3835	26075	3,441
3795	26350	3,600
3760	26595	3,710
3732	26795	
3055	32730	3,811
2923	34210	
3700	27030	
3117	32080	3,900
2880	34720	
3560	28090	
3310	30210	4,010
2775	36040	
2747	36400	4,111

Fluorenon in Hexan

log c = 0,41498 — 3

λ	1/λ	log k
4070	24570	
3416	29270	2,064
3220	31060	
3920	25510	
3620	27625	2,365
3211	31140	
3148	31770	2,540
3093	32330	2,806
3073	32540	
3025	33060	3,016
2999	33340	
2960	33780	
2758	36260	3,264
2632	37990	
2606	38370	3,572
2601	38450	3,757
2595	38540	3,984
2587	38650	4,185
2581	38740	4,402
2402	41630	

Fluorenon in Aethanol

log c = 0,41498 — 3

λ	1/λ	log k
4380	22830	1,663
4310	23200	1,915
4260	23475	2,064
4150	24095	2,206
3474	28785	
4035	24780	
3652	27380	2,365
3380	29580	
3360	29760	2,540
3328	30050	2,806
3260	30680	3,016
3088	32380	
2750	36360	3,264
2687	27220	
2641	37860	3,572
2630	38020	3,757
2622	38140	3,984
2613	38270	4,185
2340	42730	
2604	38400	4,402
2391	41820	

Fluorenon in Acetonitril			Fluoren in Hexan			Diphenylindon in Hexan		
log c = 0,42597 — 3			log c_1 = 0,68298 — 3 log c_2 = 0,41497 — 3			log c = 0,85073 — 4		
λ	1/λ	log k	λ	1/λ	log k	λ	1/λ	log k
4220	23695	2,052	3128	31970	1,094	5150	19415	1,926
4060	24630		3113	32120	1,395	5080	19685	2,227
3563	28060	2,353						
3324	30080		3104	32220	1,608	5010	19960	2,440
3304	30270	2,565	3095	32310	1,796	4930	20285	
						3570	28010	2,628
3293	30370	2,764	3085	32410	2,008	3416	29270	
3260	30680	2,953	3078	32490	2,097	4845	20640	
						3628	27560	2,804
3161	31640	3,034	3073	32540	2,365	3366	29710	
3098	32280		3064	32640	2,540	4765	20985	
2730	36630	3,253				3752	26650	3,010
2658	37620		3056	32720	2,806	3296	30340	
3030	33000		3048	32810	3,016	4525	22100	
2747	36400	3,349				3965	25220	3,229
2670	37450		3040	32890	3,264	3206	31190	
3009	33230		3029	33010	3,572	3138	31870	3,440
2890	34600	3,525						
2604	38400		3022	33090		3054	32740	3,638
			2969	33680	3,757			
2622	38140	3,720	2391	41820		2987	33480	3,828
2614	38260	3,932	3013	33190		2856	35010	4,035
2280	43860		2994	33400	3,984	2335	42830	
			2764	36180				
2606	38370	4,113	2442	40950		2797	35760	4,225
2316	43180					2387	41890	
			2743	36460	4,185			
2598	38490	4,284	2494	40100		2752	36340	4,438
2358	42410					2429	41170	
2593	38570	4,391						
2378	42050							

Diphenylindon in Aethanol			Diphenylindon in Acetonitril			α-Tetralon in Hexan		
log c = 0,85078 — 4			log c = 0,85078 — 4			log c_1 = 0,28281 — 3 log c_2 = 0,29805 — 2		
λ	1/λ	log k	λ	1/λ	log k	λ	1/λ	log k
5135	19475	2,440	5300	18870	1,926	3083	32440	1,494
5035	19860	2,628	5150	19415	2,227	3044	32850	1,795
4935	20265		5050	19800	2,440	3023	33080	2,096
3704	27000	2,804						
3496	28605		4990	20040	2,628	3009	33230	2,372
4860	20575		4860	20575		2994	33400	
3880	25775	3,010	3676		2,804	2661	37580	2,672
3424	29205		3483			2597	38510	
4545	22000		4790	20875		2978	33580	
4220	23695	3,229	3853	25955	3,010	2757	36270	2,972
3323	30090		3416	29270		2577	38810	
3206	31190	3,440	4480	22320		2560	39060	3,271
			4125	24245	3,229			
3113	32120	3,638	3296	30340		2544	39310	3,574
2990	33440	3,828	3205	31200	3,440	2530	39530	3,793
						2323	43050	
2820	35460	4,035	3103	32230	3,638			
2355	42460					3720	26880	0,479
			2999	33340	3,828			
2772	36080	4,225				3640	27470	0,780
2411	41480		2837	35250	4,035			
						3595	27820	0,892
2722	36740	4,436	2778	36000	4,225			
2468	40520		2360	42370		3564	28050	1,034
			2705	36970	4,438	3532	28310	1,180
			2434	41080				
						3444	29035	1,323
						3208	31170	1,434
						3074	32530	1,541

α-Tetralon in Methanol			α-Tetralon in Aethanol			Phenyl-α-naphtyl-keton in Hexan		
$\log c_1 = 0{,}29805 - 2$			$\log c = 0{,}87704 - 3$			$\log c_1 - 0{,}77752 - 2$		
$\log c_2 = 0{,}29805 - 3$						$\log c_2 = 0{,}63451 - 4$		
λ	$^1/\lambda$	log k	λ	$^1/\lambda$	log k	λ	$^1/\lambda$	log k
3694	27070	0,479	3588	27870	0,900	4030	24815	0,000
3620	27625	0,780	3508	28505	1,201	4000	25000	0,301
3579	27940	0,892	3460	28900	1,377	3945	25350	0,701
3556	28120	1,034	3392	29480	1,662	3930	25445	1,002
3516	28440	1,180	3290	30395	1,778	3880	25775	1,301
3465	28860	1,323	3206	31190	2,013	3777	26470	1,600
3416	29270	1,434	3143	31820	2,255	3686	27130	1,901
3380	29580	1,541	3112	32130	2,527	3524	28380	2,210
3255	30730	1,780	3069	32580	2,898	3408	29340	2,511
3154	31710	2,081	3013	33190		3360	29760	2,701
			2824	35410	3,199			
3118	32070	2,357	2670	37450		3350	29850	2,843
3084	32430	2,657	2635	37950	3,481	3255	30730	3,440
3044	32850		2616	38230	3,683	3218	31075	3,555
2766	36150	2,956	2322	43070				
2693	37130					3123	32020	
			2592	38580	3,855	2753	36320	3,652
2648	37760	3,256	2353	42500		2715	36830	
2618	38200	3,559	2570	38910	3,961	2630	38020	3,739
			2384	41940				
2586	38670	3,778				2616	38230	3,821
2355	42460							
						2588	38640	3,952
2565	38990	3,874						
2393	41790					2577	38810	4,040
						2534	39460	4,136
						2382	41980	

Phenyl-α-naphthylketon in Methanol $\log c_1 = 0{,}49783 - 2$ $\log c_2 = 0{,}49783 - 3$			Benzanthron in Benzol $\log c = 0{,}33724 - 2$			Benzanthron in Hexan $\log c = 0{,}63827 - 4$		
λ	1/λ	log k	λ	1/λ	log k	λ	1/λ	log k
3960	25250	0,278	4480	22320	0,440	4220	23695	2,039
3940	25380	0,579	4440	22525	0,741	4175	23950	2,440
3920	25510	0,756	4440	22525	0,917	4150	24095	2,653
3880	25775	0,980	4430	22575	1,141	4110	24330	2,840
3870	25840	1,156	4395	22755	1,317	4080	24510	3,053
3830	26110	1,278	4380	22830	1,468	4070	24570	3,252
3796	26340	1,579	4350	22990	1,654	4060	24630	
						3304	30270	3,467
3760	26595	1,756	4320	23150	1,853	3196	31290	
3720	26880	1,970	4305	23230	2,041	4030	24815	
						3443	29040	3,663
3684	27145	2,156	4290	23310	2,152	3160	31650	
3652	27380	2,280	4275	23390	2,294	4010	24940	
						3508	28505	3,851
3604	27750	2,456	4260	23475	2,401	3112	32130	
3548	28185	2,633				3960	25250	
						3683	27150	4,040
3500	28570	2,833				2618	38200	
3452	28970	3,022				2592	38580	4,137
3372	29660	3,239				2567	38960	4,248
3290	30395	3,420				2545	39290	4,349
3060	32680	3,648						
2927	34160	3,702						
2796	35770	3,759						
2664	37540	3,980						
2628	38050	4,062						
2330	42920							
2583	38710	4,156						
2387	41890							

Benzanthron in Aethanol			Triphenylcarbinol in Aethanol			Triphenylcarbinol in H_2SO_4		
$\log c_1 = 0{,}81436 - 3$ $\log c_2 = 0{,}81436 - 4$			$\log c_1 = 0{,}46955 - 2$ $\log c_2 = 0{,}97769 - 4$			$\log c = 0{,}59787 - 3$		
λ	$1/\lambda$	log k	λ	$1/\lambda$	log k	λ	$1/\lambda$	log k
4460	22420	2,018	2721	36750	1,970	4990	20040	
						3230	30960	2,180
4415	22650	2,318	2719	36780	2,051	3056	32720	
4380	22830	2,617	2713	36860	2,269	4885	20470	
						3266	30630	2,481
4340	23040	2,960	2706	36950	2,359	2947	33930	
4295	23285	3,261	2696	37090	2,482	4785	20900	
						3310	30210	2,693
3254	30740		2668	37480	2,583	2844	35160	
3360	29760	3,413						
4260	23475		2621	38150		4770	20965	
			2517	39730	2,678	3354	29815	2,923
3224	30920		2420	41320		2734	36580	
3470	28820	3,544						
4240	23585		2382	41980	2,862	4755	21030	
						3452	28970	3,177
3187	31380		2363	42310	2,978	2665	37520	
3532	28310	3,690						
4190	23865		2338	42770	3,162	4725	21165	
						3494	28620	3,390
2897	34520		2324	43030	3,244	2612	38280	
2974	33620	3,840						
3156	31690		2292	43630	3,462	4700	21275	
3672	27230					3504	28540	3,601
4110	24330		2263	44190	3,654	2540	39370	
2755	36300		2239	44660	3,851	4620	21645	
3000	33330					3596	27810	3,849
3126	31990	3,917	2217	45110	4,051	2453	40770	
3733	26790							
4050	24690		2176	45960	4,251	4565	21905	
						3660	27320	3,999
2669	37470		2123	47100	4,470	2342	42700	
3910	25575	4,024						
4010	24940					4525	22100	4,177
						3685	27140	
2606	38370	4,137						
						4480	22320	4,390
2584	38700	4,261				3820	26180	
2431	41140							
2497	40050	4,358						
2546	39280							
2384	41940	4,474						
2321	43080	4,585						

Cyclohexanon in Hexan			Cyclohexanon in Aethanol			p-Cymol in Hexan		
log c = 0,61169 — 1			log c = 0,63065 — 1			log c = 0,32550 — 2		
λ	1/λ	log k	λ	1/λ	log k	λ	1/λ	log k
3336	29980	—0,078	3230	30960	—0,069	2830	35340	0,312
3316	30160	—0,021	3219	31070	—0,008	2818	35490	0,613
3304	30270		3200	31250	+0,101	2810	35590	0,724
2386	41910	+0,079						
2322	43070		3186	31390		2798	35740	0,973
			2378	42050	0,208			
3246	30790		2130	46950		2787	35880	1,213
2451	40800	0,278						
2217	45110		3178	31470		2783	35940	1,324
			2415	41410	0,260			
3208	31170		2092	47800		2772	36080	1,573
2512	39810	0,493				2388	41880	
2079	48100		3171	31540				
			2424	41250	0,324	2763	36190	1,909
3165	31600		2081	48050		2447	40870	
2563	39020	0,679						
2041	49000		3166	31590		2755	36300	2,021
			2430	41150	0,402	2473	40440	
3112	32130		2058	48590				
2646	37790	0,909				2750	36360	2,270
2005	49880		3156	31690		2536	39430	
			2466	40550	0,508			
2982	33530		2039	49040		—	—	2,280
2813	35550	1,163					36380	
2001	49970		3133	31920			36870	2,307
			2496	40060	0,590		36970	
1997	50075	1,376	2016	49600			39120	
1993	50175	1,588	3122	32030	0,701		36400	
			2498	40030			36740	2,392
							37170	
p-Cymol in Hexan (Fortsetzung)			3073	32540	0,829		39090	
			2550	39220				
	36290						36430	
	40050	2,085					36730	
	43610		3031	32990	0,960		37240	2,456
			2608	38340			38050	
	36310						38760	
	39840	2,163	3004	33290	1,048			
	43730		2635	37950			36470	
							36700	2,534
	44740	3,583	2958	33810	1,107		37270	
	45330	3,884	2674	37400			37960	
	45890	3,995						
	50250	4,282					36500	2,613
	51000	4,583					36700	
	54050	4,695						
	53750	4,730					36560	2,724
	—	(4,804)					36040	
							42140	1,466
	51800	4,882					42880	
	52600							

Fortsetzung s. links.

p-Cymol in CCl_4

λ	1/λ	log k
2832	35310	1,153
2821	35450	1,454
2785	35910	2,053
2770	36060	2,413
	36060	2,450
	36170	2,504
	36190	
	36560	2,561
	36790	
	36220	
	36500	2,626
	36910	
	37040	
	37690	2,703
	39530	
	39760	2,751
	40100	2,810
	40160	2,821
	40730	2,997
	41910	3,330

Bromoform in Hexan
log c = 0,03391 — 1

λ	1/λ	log k
3022	33090	0,446
3009	33230	0,622
2969	33680	0,746
2953	33860	0,922
2907	34400	1,045
2873	34810	1,222
2860	34960	1,345
2830	35340	1,521
2778	36000	1,742
2753	36320	1,918
2709	36910	2,123
2661	37580	2,289
2619	38180	2,424
2580	38760	2,600

Bromoform in Benzol 1,0395 molar

λ	1/λ	log k
3056	32720	0,362
3040	32890	0,538
2996	33380	0,759
2960	33780	0,935

Bromoform in m-Xylol
log c = 0,02688

λ	1/λ	log k
3088	32380	0,352
3068	32580	0,528
3032	32980	0,749
3013	33190	0,925
2987	33480	1,130
2958	33810	1,296
2936	34060	1,431
2910	34360	1,607

Bromoform in p-Xylol
log c = 0,04898

λ	1/λ	log k
3100	32260	0,330
3064	32640	0,506
3027	33040	0,727
3004	33290	0,903
2975	33610	1,108
2953	33860	1,274
2922	34220	1,409
2890	34600	1,585

Bromoform in Aethanol
log c = 0,01945

λ	1/λ	log k
3020	33110	0,359
2993	33410	0,535
2967	33700	0,756
2922	34220	0,932
2893	34570	1,137
2864	34920	1,303
2855	35030	1,438
2810	35590	1,614

Mesitylen in Hexan

log c = 0,56784 — 2

λ	1/λ	log k
2814	35540	0,611
2807	35630	0,912
2800	35710	1,088
2793	35880	1,212
2779	35980	
2395	41750	1,388
2353	42500	
2771	36090	
2442	40950	1,511
2342	43700	
2765	36170	
2472	40450	1,688
2334	42850	
2760	36230	1,811
2512	39810	
2747	36400	1,987
2546	39280	
2659	37610	
2644	37820	2,208
2321	43080	
2318	43140	2,290
2315	43200	2,384
2312	43250	2,579
2300	43480	2,755
2296	43550	2,890
2290	43670	3,066
2283	43800	3,191
2269	44070	3,384
2250	44440	3,579
2221	54020	3,755
2145	46620	3,890
2126	47040	3,972
2083	48010	4,066
2066	48400	4,191

Mesitylen in CCl_4

log c = 0,23852 — 1

λ	1/λ	log k
2844	35160	1,140
2832	35310	1,316
2821	35450	1,537
2814	35540	1,713
2802	35690	1,908
2790	35840	2,084
2772	36080	2,240
2750	36360	2,416
2664	37540	2,541
2650	37740	2,607
2578	38790	2,783
2553	39170	2,939
2515	39760	3,115
2488	40190	3,240
2440	40980	3,448
2400	41670	3,570
2369	42210	3,630

α-Methylnaphtalin in Hexan

Fortsetzung

2832	35310	3,815
2793	35800	
2305	43380	4,009
2299	43500	4,185
2289	43690	4,492
2282	43820	4,622
2140	46730	

α-Methylnaphtalin in Hexan

λ	1/λ	log k
3178	31470	2,023
3160	31650	2,118
3156	31690	2,243
3150	31750	2,323
3113	32120	
3144	31810	
3129	31960	2,417
3103	32230	
3050	32790	2,638
3030	33000	2,720
3013	33190	2,814
2987	33480	2,939
2987	33480	
2440	40980	
2390		3,009
2979	33570	
2472	40450	3,091
2367	41840	
2977	33590	
2499	40020	3,185
2353	42500	
2960	33780	
2547	39260	3,310
2345	42640	
2953	33860	
2584	38700	3,402
2334	42850	
2950	33900	
2625	38080	3,496
2327	42970	
2842	35190	3,621
2657	37640	
2839	35220	
2703	37000	3,691
2322	43070	

Fortsetzung links

α-Methylnaphtalin in $CHCl_3$			α-Methylnaphtalin in CCl_4			N-methylbase + $^1/_2$ Mol H_2SO_4		
log c = 0,8261 — 3			log c = 0,7420 — 3			log c = 0,87890 — 4		
λ	$^1/\lambda$	log k	λ	$^1/\lambda$	log k	λ	$^1/\lambda$	log k
3207	31180	2,129	3220	31060	2,037	5700	17545	2,199
3196	31290	2,252	3168	31570	2,418	5650	17700	2,500
3162	31630	2,428	3109	32160	2,636	5580	17920	2,776
3144	31810	2,552	3079	32480	2,812	5520	18115	3,076
3073	32540	2,728	3060	32680	3,033	5515	18130	3,201
3060	32680	2,949	3030	33000	3,209	5460	18315	3,412
3019	33120	3,125	3009	33230	3,404	5390	18555	3,610
3004	33290	3,320	2987	33480	3,580	5365	18640	3,711
2440	40980		2975	33610	3,622	5340	18725	3,752
2981	33550	3,496	2664	40580				
2610	38310					5320	18795	3,800
			2884	34670				
2975	33610	3,573	2709	36910	3,676	5310	18830	3,896
			2521	39670				
2958	33810					5290	18905	4,010
2681	37300	3,621	2877	34760				
2415	41410		2816	35510	3,733	4050	24690	3,260
			2490	40160		3525	28370	
2906	34410							
2690	37170	3,684	2457	40700	3,789	4180	23925	3,499
2410	41490					3460	28900	
			2430	41150	3,875			
2867	34880					4310	23200	3,685
2803	35680	3,773				3408	29340	
2400	41670							
						4400	22725	3,800
2382	41980	3,932				3372	29660	
2357	42430	4,195				4590	21785	3,896
						3356	29800	
2344	42660	4,320				3324	30080	
						2907	34400	4,007
2325	43010	4,506				2563	39020	
						3170	31550	
						3156	31690	4,197
						2482	40290	
						2474	40420	4,293
						2460	40650	4,409
						2443	40930	4,626
						2430	41150	4,711
						2329	42940	

N-methylbase + 1 Mol H_2SO_4			N-methylbase + 4 H_2SO_4			N-methylbase + 10 H_2SO_4		
log c = wie vor			log c = wie vor			log c = wie vor		
λ	$^1/\lambda$	log k	λ	$^1/\lambda$	log k	λ	$^1/\lambda$	log k
5720	17480	2,199	5670	17635	2,199	5770	17330	2,199
5635	17745	2,500	5615	17810	2,500	5620	17795	2,500
5580	17920		5570	17955	2,776	5582	17915	
4190	23865	2,776	4225	23670		4220	23695	2,776
3765	26560					3602	27760	
			5510	18150	3,076			
5512	18140	3,076	4370	22885		3534	28300	2,982
4327	23110							
5480	18250	3,201	5480	18250	3,201	5520	18115	3,076
4410	22675		4410	22675		4315	23175	
5445	18365	3,412	5448	18355	3,412	5480	18250	3,201
4500	22220		4485	22295		4390	22780	
						3468	28835	3,260
5415	18465	3,610	5415	18465	3,610			
4650	21505		4635	21575		5450	18350	3,412
						4475	22345	
5370	18625		5365	18640	3,800	3424	29205	3,499
4785	20900		4785	20900				
3356	29800	3,800				5400	18520	3,610
2838	35240		5335	18745		4597	21755	
2642	37850		3303	30275	3,896			
			2953	33860		5350	18690	
3340	29940		2525	39600		4750	21050	3,800
2872	34820	3,896				3348	29870	
2557	39110		5260	19010				
			3280	30490	4,007	5287	18915	
5275	18955		3018	33130		4850	20620	3,896
3308	30230	4,007	2498	40030		3324	30080	
2978	33580							
2514	39780		3210	31150		3303	30275	
			3130	31950	4,197	2907	34400	4,007
3272	30570		2482	40290		2545	39290	
3049	32800	4,109						
2494	40100		2467	40540	4,293	3250	30780	
						3083	32440	4,197
3252	30760		2455	40730	4,409	2490	40160	
3150	31750	4,197						
2485	40240		2440	40980	4,626	3230	30960	
						3117	32080	4,293
2474	40420	4,293	2415	41410	4,711	2487	40210	
2459	40670	4,409				2459	40670	4,520
2440	40980	4,626				2410	41490	4,812
						2380	42020	
2408	41530	4,711						
2352	42520							

N-methylbase + 100 H_2SO_4			N-methylbase + 1500 H_2SO_4			N-methyl (2, 2) base in Äthanol		
log c = wie vor			log c = wie vor			log c = 0,18015 — 3		
λ	1/λ	log k	λ	1/λ	log k	λ	1/λ	log k
5430	18420		3628	27560	2,600	5565	17970	1,898
4240	23585	2,776						
3588	27870		3597	27800	2,682	5530	18080	2,041
5400	18520		3580	27930	2,776	5500	18185	2,199
4335	23070	2,982				5425	18435	2,599
3532	28310		3553	28145	2,982	5380	18585	2,775
5350	18690		3532	28310	3,260	5335	18745	2,980
4460	22420	3,260	3500	28570	3,499	5295	18885	3,199
3490	28650					5260	19010	3,374
			3443	29040		5190	19270	3,595
5270	18975		2831	35320	3,685	5143	19445	3,771
4620	21645	3,499	2627	38070		5080	19685	
3440	29070		3407	29350		3904	25615	3,848
5210	19195		2884	34670	3,800	3452	28970	
4720	21185	3,685	2598	38490		5050	19800	
3400	29410		3394	29465		3975	25160	3,896
5180	19305		2913	34330	3,896	3432	29140	
5050	19800		2591	38600		4990	20040	
3380	29580	3,800				4020	24875	3,966
2848	35110		3365	29720		3424	29205	
2618	38200		2968	33690	4,007	4960	20160	
			2563	39020		4070	24570	4,019
3340	29940					3476	28770	
2866	34890	3,896	3323	30090		4930	20285	
2596	38520		3048	32810	4,197	4110	24330	
			2543	39320		3372	29660	4,077
3312	30190					3290	30395	
2965	33730	4,007	3298	30320		2922	34220	
2555	39140		3067	32610	4,293	2434	41080	
			2537	39420		4885	20470	
3280	30490					4190	23865	
3084	32430	4,197	3283	30460		2777	36010	4,142
2524	39620		3138	31870	4,409	2616	38230	
			2532	39490		2402	41630	
3290	30395					4845	20640	
3078	32490	4,293	2517	39730	4,520	4250	23530	4,219
2524	39620					2378	42050	
			2513	39790	4,626	4810	20790	
2512	39810	4,409				4310	23200	4,267
			2504	39940	4,711	2358	42410	
2485	40240	4,626	2322	43070				
						4765	20985	
2435	41070	4,812	2490	40160	4,812	4390	22780	4,324
2350	42550		2331	42900		2344	42660	

N-methyl (2, 2) base in Hexan

$\log c = 0{,}18015 - 3$

λ	1/λ	log k
5500	18185	1,893
5492	18210	2,041
5452	18340	2,199
5393	18540	2,410
5348	18700	2,659
5293	18895	2,898
5365	18995	3,041
5232	19115	3,259
5180	19305	3,595
5125	19510	3,771
5065	19745	3,955
3990	25060	
3580	27930	
3501	28560	3,737
3752	26650	3,807
3489	28735	
3760	26595	3,848
3452	28970	
3800	26315	3,896
3430	29155	
3966	25215	3,966
3424	29205	
4045	24720	4,019
3416	29270	
4885	20470	
4035	24780	
3400	29410	
3078	32490	4,077
2940	34010	
2528	39560	
2427	41200	
4860	20575	
4135	24180	
3394	29465	
3177	31480	4,142
2913	34330	
2583	38710	
2400	41670	

N-methyl (2, 4) base in Hexan

$\log c = 0{,}18015 - 3$

λ	1/λ	log k
5302	18860	2,410
5197	19240	2,659
5120	19530	2,898
5045	19820	3,041
4900	20410	3,198
4860	20575	3,309
4830	20705	
3424	29205	3,441
3220	31060	
4780	20920	
3488	28670	3,595
3100	32260	
4730	21140	
3532	28310	3,706
3030	33000	
4680	21370	3,737
3580	27930	
2996	33380	
4640	21550	
3597	27800	3,807
2936	34060	
4590	21785	
3613	27680	3,848
2910	34360	

Fortsetzung

λ	1/λ	log k
4830	20705	
4160	24040	4,219
2367	42250	
4800	20835	
4190	23865	4,267
2352	42520	
4770	20965	
4260	23475	4,326
2346	42630	

Fortsetzung

λ	1/λ	log k
4540	22025	
3629	27555	3,896
2901	34470	
4510	22175	
3668	27260	3,996
2884	34670	
4490	22270	
3730	26810	4,019
2863	34930	
4415	22650	
3768	26540	4,077
2833	35305	
4310	23200	
3831	26100	4,142
2810	35590	
2796	35770	4,219
2765	36170	4,267
2427	41200	
2723	36720	
2507	39890	4,326
2365	42280	

N-methyl (2—4) base in Aethanol						Ketendiäthylacetal in Hexan		
log c = 0,18015 — 3						log c = 0,81635 — 2		
λ	1/λ	log k	λ	1/λ	log k	λ	1/λ	log k
5937	16845	1,898	4030	24815		2757	36270	0,662
			2910	34360	4,077			
5905	16935	2,041	4830	20705		2750	36360	
						2453	40770	0,883
5885	16995	2,199	4080	24510		2292	43630	
			2884	34670	4,142			
5795	17255	2,410	4790	20875		2700	37040	
						2534	39460	1,110
5740	17420	2,659	4220	23695		2274	43970	
			2842	35190	4,219			
5670	17635	2,898	4660	21460		2260	44250	1,374
5610	17825	3,041	4300	23255		2256	44330	1,626
			2810	35590				
5390	18555	3,259	4600	21740	4,267	2236	44720	1,958
			2555	39140				
5195	19250	3,595	2475	40400		2221	45020	2,179
5110	19570	3,771	4370	22885		2184	45790	2,329
			2440	40980	4,326			
4957	20175	3,955	4560	21930		2172	46040	2,550
3510	28490	3,309	2429	41170	4,380	2160	46300	2,752
3280	30490							
			2382	41980	4,474			
3596	27810	3,441						
3254	30740							
3670	27250	3,595						
3166	31590							
3730	26810	3,706						
3102	32240							
3788	26395	3,807						
3040	32890							
3798	26330	3,848						
2990	33440							
3855	25940							
2974	33620	3,896						
4960	20160							
3905	25610							
2960	33780	3,966						
4930	20285							
3960	25250							
2940	34010	4,019						
4885	20470							

Lebenslauf.

Ich, Hanns Ludwig Donle, wurde am 7. April 1902 in Schwabmünchen als Sohn des Notars Justizrat Ernst Donle und seiner Ehefrau Anna, geb. Joas, geboren. Nach Besuch der Volksschule trat ich im Jahre 1911 in das Progymnasium Wunsiedel, im Jahre 1917 in das hum. Gymnasium in Ansbach ein, wo ich im Sommer 1920 die Reifeprüfung ablegte. Im Winter 1920 wurde ich an der Universität Erlangen immatrikuliert, wo ich im Dezember 1924 das anorganische und im Februar 1927 das organische Verbandsexamen ablegte. Vorliegende Dissertation wurde im Februar 1927 begonnen und im November 1928 abgeschlossen.

Ich bin evangelisch-lutherischer Konfession und besitze die bayerische Staatsangehörigkeit.